



Nanostructuration bidimensionnelle de surfaces vicinales de saphir : Etude quantitative par diffusion et diffraction des rayons x sur sources de lumière synchrotron

Caroline Matringe

► To cite this version:

Caroline Matringe. Nanostructuration bidimensionnelle de surfaces vicinales de saphir : Etude quantitative par diffusion et diffraction des rayons x sur sources de lumière synchrotron. Matériaux. Université de Limoges, 2016. Français. NNT : 2016LIMO0032 . tel-01362465

HAL Id: tel-01362465

<https://theses.hal.science/tel-01362465>

Submitted on 8 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique
Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces

Thèse
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES
Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

présentée et soutenue le 24 juin 2016 par
Caroline MATRINGE

**Nanostructuration bidimensionnelle de surfaces vicinales de
saphir. Etude quantitative par diffusion et diffraction des
rayons X sur sources de lumière synchrotron**

Thèse dirigée par Elsa THUNE et René GUINEBRETIERE

JURY :

Président du jury

M. Denis Gratias, directeur de recherche émérite CNRS, IRC, Chimie ParisTech, Paris

Rapporteurs

M. Bernard Croset, directeur de recherche CNRS, INSP, Paris

M. Joël Eymery, directeur de recherche CEA, INAC, Grenoble

Membres du jury

M. Alessandro Coati, chercheur responsable de la ligne de lumière SIXS, SOLEIL, Gif-sur-Yvette

M. David Babonneau, chargé de recherche CNRS, Institut Pprime, Poitiers

Mme Elsa Thune, maître de conférences à l'ENSCI, SPCTS, Limoges

M. René Guinebretière, professeur à l'ENSCI, SPCTS, Limoges

DROITS D'AUTEURS



Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « **Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** » disponible en ligne :
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR n°7315) à Limoges. Je tiens à remercier Monsieur Thierry Chartier, Directeur du SPCTS, de m'y avoir accueillie.

Je remercie vivement Monsieur Denis Gratias, directeur de recherche émérite CNRS à l'IRC à Paris, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également vivement Monsieur Bernard Croset, directeur de recherche CNRS à l'INSP à Paris et Monsieur Joël Eymery, directeur de recherche CEA à l'INAC à Grenoble pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Ces travaux ont été encadrés par Madame Elsa Thune, Maître de Conférences à l'ENSCI, et par René Guinebretière, Professeur à l'ENSCI. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour m'avoir offert l'opportunité de pouvoir participer à cette étude. Je les remercie également pour leur disponibilité, les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et leurs différents conseils qu'ils m'ont apportés et qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.

Cette étude a également été menée en collaboration avec Monsieur David Babonneau, Chargé de Recherche à l'institut Pprime de Poitiers. Je le remercie de m'avoir initiée aux programmes Igor Pro et FitGISAXS, de nous avoir accompagné à l'ESRF et à SOLEIL pour les différentes campagnes expérimentales ainsi que pour sa disponibilité pour répondre à mes questions concernant la modélisation du signal de diffusion centrale. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à ce jury.

Les données expérimentales de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) ont été enregistrées sur la ligne BM02 à l'ESRF. Je tiens à remercier Madame Nathalie Boudet et Monsieur Nils Blanc, responsables de la ligne BM02, pour leur accueil et leur aide pour les réglages de la ligne préalables à l'acquisition de quelques centaines de Go de données ! Je remercie aussi Madame Mireille Maret, chercheur CNRS au SIMAP à Grenoble, pour son aide pendant les premières campagnes expérimentales. Les expériences de GISAXS in situ réalisées au cours de ces travaux n'auraient pas été possibles sans le four prototype développé sur la ligne BM02. Je tiens donc à remercier Monsieur Hong Bin Song, post-doctorant au SPCTS, et Monsieur Stefan Arnaud, ingénieur sur la ligne BM02, pour leur travail qui a permis de mener à bien ces expériences. Enfin, je remercie Monsieur Thanh Tra Nguyen, post-doctorant à l'ESRF, pour nous avoir permis de représenter le signal de diffusion en 3D.

Concernant la diffraction de surface, les campagnes expérimentales ont été menées sur la ligne SIXS de SOLEIL. Je tiens donc à remercier Monsieur Alessandro Coati, chercheur responsable de la ligne de lumière SIXS à SOLEIL à Gif-sur-Yvette, et Monsieur Yves Garreau, professeur à l'université Paris VII, pour leur accueil, leur disponibilité et leurs précieux conseils pour l'interprétation des données. Je remercie également Monsieur Alessandro Coati pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur François Louvet, professeur agrégé à l'ENSCI, pour les conseils qu'il nous a apportés et qui nous ont permis de représenter correctement certaines données de diffraction de surface.

Merci également à l'ensemble du personnel technique et administratif du SPCTS et de l'ENSCI pour m'avoir aidée à résoudre les différents problèmes qui peuvent survenir au cours d'une thèse. Je remercie notamment Messieurs Pierre-Marie Geffroy, Chargé de Recherche CNRS à l'ENSCI à Limoges, Bertrand Laroudie, technicien pour la maintenance des fours à l'ENSCI, et Sylvestre Chaulanges, technicien à l'atelier céramique à l'ENSCI, pour leur aide et leurs conseils concernant les réparations, modifications, installations des fours du laboratoire.

Je tiens à remercier mes collègues de laboratoire et plus particulièrement Quitterie Monégier du Sorbier pour son soutien pendant toute la durée de la thèse ainsi que mes « colocataires de bureau » : Déborah Pralix, Matthieu Dumoulin, Jérôme Lelièvre, Virginie Théry et Benjamin Costille pour tous les bons moments passés au laboratoire et qui m'ont permis de travailler dans une bonne ambiance et mener à bien ces travaux dans la bonne humeur ! Merci également à Fabrice Mavier, Benjamin Costille et Antoine Gojard, qui ont effectué leur stage de Master ou PFE en lien avec mon sujet de thèse.

Enfin merci à toutes les personnes qui vont s'intéresser à mes travaux en lisant ce manuscrit ; je vous souhaite une bonne lecture !

SOMMAIRE

Sommaire	11
Abréviation et notations	15
Introduction générale	19
Chapitre 1 : contexte bibliographique.....	21
I. Matériaux nanostructurés et auto-organisation	23
I. 1) Matériaux nanostructurés	23
I. 2) Auto-organisation.....	24
I. 3) Surfaces vicinales.....	27
II. Surfaces vicinales de saphir	35
II. 1) Présentation cristallographique du saphir.....	36
II. 2) Mise en ordre de surfaces vicinales de saphir	47
III. Caractérisation des surfaces par diffusion de rayons X	56
III. 1) Des rayons X pour étudier les surfaces	56
III. 2) Diffraction de surface.....	60
III. 3) Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante.....	61
III. 4) Complémentarité entre GISAXS et GIXD	66
IV. Conclusion.....	69
V. Références bibliographiques	71
Chapitre 2 : techniques expérimentales	81
I. Préparation des échantillons.....	83
I. 1) Orientation et découpe des échantillons	83
I. 2) Traitement thermique	84
II. Analyses par les rayons X	86
II. 1) Le rayonnement synchrotron.....	86
II. 2) Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante.....	91
II. 3) Diffraction de surface.....	100

III.	Observations par microscopie à force atomique.....	102
III. 1)	Description du montage AFM.....	103
III. 2)	Différents modes de fonctionnement de l'AFM.....	105
III. 3)	Analyse des images	107
IV.	Conclusion	110
V.	Références bibliographiques.....	111

Chapitre 3 : étude quantitative par diffusion du rayonnement X des réseaux nanostructurés mono- ou bidimensionnels 115

I.	Expression de l'intensité diffusée en diffusion centrale sous incidence rasante	117
I. 1)	Intensité diffusée par un objet supporté unique.....	118
I. 2)	Intensité diffusée par une assemblée d'objets	124
I. 3)	Intensité diffusée par des surfaces vicinales.....	132
II.	Cas d'une surface vicinale organisée dans une direction.....	135
II. 1)	Présentation du modèle général.....	135
II. 2)	Application du modèle à une surface vicinale organisée monodimensionnellement	136
II. 3)	Conclusion : représentation schématique d'une surface vicinale présentant une organisation 1D	145
III.	Cas d'une surface vicinale organisée dans deux directions	147
III. 1)	Diffusion centrale sous incidence rasante et surfaces ordonnées selon deux directions.....	147
III. 2)	Etude du motif par GIXD.....	152
III. 3)	Etude du réseau par GISAXS	163
III. 4)	Conclusion : représentation schématique complète de la surface vicinale présentant une organisation 2D.....	167
IV.	Conclusion.....	168
V.	Références bibliographiques.....	171

Chapitre 4 : instabilité morphologique et transition 1D/2D..... 171

I.	Préambule : GISAXS et cristallographie du saphir	173
II.	Evolution isotherme des réseaux 1D et 2D	177
II. 1)	Description du four prototype pour les expériences de GISAXS in situ	177
II. 2)	Suivi de l'évolution de l'organisation 1D	180
II. 3)	Suivi de l'évolution de l'organisation 2D	184
III.	Transition 1D/2D	188
III. 1)	Rôle de la nature des bords de marches.....	189
III. 2)	Influence de l'orientation de la surface vicinale.....	194
III. 3)	Proposition de processus de transition 1D/2D.....	203
III. 4)	Observation de la transition 1D/2D par une étude de GISAXS in situ.....	207

IV.	Conclusion.....	209
V.	Références bibliographiques.....	211
	Conclusion générale et perspectives	217

ABREVIATIONS ET NOTATIONS

1D	Monodimensionnel
2D	Bidimensionnel
A	Amplitude
$(\vec{a}; \vec{b}; \vec{c})$	Réseau direct de l'alumine α (indexation dans la maille hexagonale)
$(\vec{a}^*; \vec{b}^*; \vec{c}^*)$	Réseau réciproque de l'alumine α (indexation dans la maille hexagonale)
a_{hex}, b_{hex} et c_{hex}	Paramètres de la maille hexagonale
a_{rh}, b_{rh} et c_{rh}	Paramètres de la maille rhomboédrique
$\alpha_{hex}, \beta_{hex}$ et γ_{hex}	Angles de la maille hexagonale
α_{rh}, β_{rh} et γ_{rh}	Angles de la maille rhomboédrique
AFM	Atomic Force Microscopy
α_c	Angle critique ou angle de réflexion totale
α_f	Angle d'émergence
α_i	Angle d'incidence
ANR	Agence Nationale de la Recherche
Atm.	Atmosphère du traitement thermique
β	Coefficient traduisant l'absorption d'un rayonnement par un matériau
BM	Bending Magnet
CTR	Crystal Truncation Rods
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Asymétrie des prismes
\mathcal{D}	Taille des objets qui diffusent
δ	Coefficient traduisant la dispersion d'un rayonnement par un matériau
δ_φ	Plage angulaire présentant de l'intensité diffusée
\mathcal{D}_{moy}	Taille moyenne des objets
\mathcal{D}_{max}	Taille maximum des objets
D_x	Longueur des prismes
D_y	Largeur des prismes
D2AM	Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueurs d'onde

DA	Decoupling Approximation
DCRX	Diffusion Centrale des Rayons X
DRX	Diffraction des Rayons X
DWBA	Distorted Wave Born Approximation
E	Energie du faisceau de rayons X
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
$\mathcal{F}(\vec{q})$	Facteur de forme (théorie de la diffusion)
$F(\vec{q})$	Facteur de structure (théorie de la diffraction)
$f(\vec{r})$	Facteur de diffusion atomique
FWHM	Largeur à mi-hauteur de l'intensité diffractée par une famille de plan
GISAXS	Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering
GIXD	Grazing-Incidence X-ray Diffraction
h	Indice de Miller selon l'axe \vec{a}^*
H	Hauteur des prismes
hkl	Nœud du réseau réciproque
(hkl)	Plans cristallographiques ayant pour indices de Miller h , k et l
$\mathcal{I}(\vec{q})$	Intensité diffusée
$I(\vec{q})$	Intensité diffractée
I_e	Intensité diffusée par une particule chargée
I_0	Intensité du rayonnement incident
κ	Paramètre de couplage entre la taille et la distance des objets (modèle SSCA)
k	Indice de Miller selon l'axe \vec{b}^*
k_f	Vecteur d'onde émergente
k_i	Vecteur d'onde incidente
χ_1, χ_2	Berceaux croisés de la tête goniométrique
ξ_T	Longueur de cohérence transverse (ou spatiale)
l	Indice de Miller selon l'axe \vec{c}^*
λ	Longueur d'onde d'un rayonnement
Λ_x, Λ_y	Périodes dans les directions x et y
$L(\vec{q})$	Facteur de forme (théorie de la diffraction)
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LMA	Local Monodisperse Approximation

L_p	Longueur de pénétration d'un rayonnement dans un matériau
LURE	Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique
m_1	Angle de miscut
m_2	Angle d'azimut
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MED	Multi-Environment Diffractometer
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
μ	Coefficient d'absorption linéaire
n	Indice de réfraction d'un matériau
$\vec{n}_{(hkl)}$	Direction normale aux plans (hkl)
$\vec{n}_{surface}$	Direction normale à la surface moyenne
$\mathcal{N}(\mathcal{D})$	Distribution de taille
ω	Angle d'incidence
P	Matrice de changement de base
φ	Angle de rotation
P(O₂)	Pression d'oxygène
PVD	Physical Vapor Deposition
\vec{q}	Vecteur de diffusion
$(\vec{q}_x; \vec{q}_y; \vec{q}_z)$	Repère pour la représentation des données GISAXS
$q_{y\ max}$	Position du maximum d'intensité diffusée dans la direction y
\vec{r}	Vecteur position des atomes dans la maille
\vec{R}	Vecteur position des mailles dans le cristal
$r(\alpha_f)$	Coefficient de réflexion à l'angle d'émergence α_f
$r(\alpha_i)$	Coefficient de réflexion à l'angle d'incidence α_i
r_e	Rayon classique de l'électron
ρ	Masse volumique
$\mathcal{S}(\vec{q})$	Facteur de structure (théorie de la diffusion)
SAXS	Small-Angle X-rays Scattering
SIXS	Surfaces Interfaces X-ray Scattering
SOLEIL	Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE
SPM	Scanning Probe Microscopy
SSCA	Size Spacing Correlation Approximation

STM	Scanning Tunneling Microscopy
t	Durée du traitement thermique
T	Température du traitement thermique
$\theta_{(hkl)}$	Angle de Bragg de la famille de plan (hkl)
UHV	Ultra High Vacuum
$[uvw]$	Direction cristallographique dans le réseau direct
$[uvw]^*$	Direction cristallographique dans le réseau réciproque
$\langle uvw \rangle$	Ensemble de directions cristallographiques équivalentes dans le réseau direct

INTRODUCTION GENERALE

Les systèmes nanostructurés sont synthétisés grâce à de nombreux procédés. Ces différentes techniques d'élaboration sont couramment classées en deux catégories suivant le type d'approche mise en jeu. Pour la première, dite « top-down », les entités nanométriques sont obtenues à partir d'un matériau massif ; la matière est dégradée pour obtenir des particules nanométriques. C'est le cas pour des techniques comme la lithographie, la gravure et est très utilisé en microélectronique. La seconde approche quant à elle, appelée « bottom-up », consiste à assembler des briques élémentaires (atomes, molécules...) jusqu'à la formation du matériau voulu. Des combinaisons de ces deux approches peuvent également être envisagées.

Dans ce contexte très général, les études menées par le groupe « précurseurs et nanostructures » au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (SPCTS) à Limoges concernent l'élaboration et le dépôt de couches minces ou d'îlots sur des substrats gabarits nanostructurés et plus précisément sur des surfaces vicinales. Au cours de cette étude, des surfaces organisées de façon périodique sont élaborées à partir de surfaces vicinales d'alumine α traitées thermiquement. Les travaux présentés ici ont pour objectif de mieux comprendre les processus d'auto-organisation conduisant à l'obtention de ces surfaces en s'appuyant sur la description des différents types de morphologie de surface, obtenus notamment en fonction de la géométrie initiale de la surface vicinale. Cette description est basée sur la caractérisation microstructurale de surfaces vicinales d'alumine α réalisée par des méthodes expérimentales complémentaires : la microscopie à force atomique (AFM) et deux techniques utilisant la diffusion des rayons X (à savoir la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) et la diffraction sous incidence rasante (GIXD)).

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le **premier chapitre** présente tout d'abord le contexte bibliographique général lié à cette étude en exposant dans un premier temps l'intérêt d'utiliser des surfaces vicinales en tant que substrats gabarits. Puis dans un second temps, avant de présenter l'évolution des surfaces vicinales d'alumine α , nous nous

intéresserons plus particulièrement à la description cristallographique de l'alumine α et à la définition des paramètres de découpe nécessaires à la création d'une surface vicinale. Ce chapitre traitera également de l'étude des surfaces par des méthodes impliquant la diffusion des rayons X. Le **second chapitre** est consacré à la description de la préparation des échantillons et aux techniques expérimentales utilisées, mises en œuvre sur grands instruments, pour la caractérisation des surfaces vicinales d'alumine α , au cours de ces travaux. Les méthodes de simulation nécessaires à l'interprétation des données de diffusion centrale sont présentées dans le **troisième chapitre**. Puis nous montrerons comment la morphologie de la surface (forme et organisation) a ainsi pu être déterminée grâce aux résultats obtenus à la fois par GISAXS et GIXD et ce, pour deux morphologies typiques de l'alumine α présentant une organisation dans une ou deux directions. Enfin, le **quatrième chapitre** concerne plus particulièrement les instabilités morphologiques des surfaces vicinales d'alumine α . Ainsi, l'évolution isotherme des réseaux monodimensionnel (1D) et bidimensionnel (2D) sera tout d'abord traitée. Puis nous présenterons la transition entre ces deux réseaux en étudiant différents paramètres influençant cette transition, tels que la direction cristallographique des bords de marches et l'orientation de la surface vicinale (au travers de modifications des angles de découpe). L'objectif final de ce chapitre étant d'essayer de proposer un mécanisme concernant l'apparition du réseau 2D (qui sera décrit en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit) et qui a été observée expérimentalement par GISAXS in situ, à l'aide d'un four prototype développé sur la ligne BM02 de l'ESRF, ligne où ont été menées les différentes campagnes expérimentales de GISAXS.

CHAPITRE 1 :

CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : contexte bibliographique.....	21
I. Matériaux nanostructurés et auto-organisation	23
I. 1) Matériaux nanostructurés	23
I. 1. 1) Objets nanométriques.....	23
I. 1. 2) <i>Assemblée d'objets</i>	24
I. 2) Auto-organisation.....	24
I. 3) Surfaces vicinales.....	27
I. 3. 1) Définition	27
I. 3. 2) Instabilités morphologiques des surfaces vicinales.....	28
I. 3. 3) Utilisations des surfaces vicinales	30
II. Surfaces vicinales de saphir	35
II. 1) Présentation cristallographique du saphir.....	36
II. 1. 1) <i>Description du saphir d'un point de vue volumique</i>	36
II. 1. 2) <i>Description du saphir d'un point de vue surfacique</i>	40
II. 2) Mise en ordre de surfaces vicinales de saphir	47
II. 2. 1) <i>Paramètres liés à la géométrie de l'échantillon</i>	47
II. 2. 2) Paramètres externes liés au traitement thermique.....	51
II. 2. 3) Organisation bidimensionnelle	54
II. 2. 4) Conclusions sur la mise en ordre des surfaces vicinales de saphir	55
III. Caractérisation des surfaces par diffusion de rayons X	56
III. 1) Des rayons X pour étudier les surfaces	56
III. 1. 1) Indice de réfraction.....	56
III. 1. 2) Angle critique.....	57
III. 1. 3) Incidence rasante	58
III. 2) Diffraction de surface.....	60
III. 2. 1) Cas de la diffraction par un cristal.....	60
III. 2. 2) Cas de la diffraction par une surface.....	61
III. 3) Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante.....	61
III. 3. 1) Principe et géométrie de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante	62
III. 3. 2) Analyse qualitative de données enregistrées par GISAXS	64
III. 4) Complémentarité entre GISAXS et GIXD	66
IV. Conclusion.....	69
V. Références bibliographiques.....	71

Dans ce chapitre, nous *allons tout d'abord commencer par* exposer *l'intérêt que peut apporter l'utilisation des surfaces vicinales* pour ordonner des systèmes à l'échelle nanométrique *en présentant le phénomène d'auto-organisation*. Ensuite, avant de décrire les surfaces vicinales de saphir en elles-mêmes et l'évolution de leur morphologie au cours de traitements thermiques, nous allons détailler la structure cristalline *de l'alumine α* , que ce soit *d'un point de vue volumique* ou surfacique. Enfin, la dernière partie de ce chapitre traitera *de l'étude des surfaces par* diffusion des rayons X et décrira en particulier la diffraction de surface et la diffusion centrale sous incidence rasante ; deux techniques qui ont été utilisées au cours de ces travaux.

I. Matériaux nanostructurés et auto-organisation

I. 1) Matériaux nanostructurés

I. 1. 1) Objets nanométriques

Les matériaux nanostructurés sont constitués, totalement ou partiellement, d'entités qui présentent au moins une de leurs dimensions de l'ordre du nanomètre. A cette échelle, la proportion d'atomes de surface par rapport aux atomes du volume devient importante. Par exemple, si l'on considère un cristal de saphir de 5 nm dans les trois directions de l'espace, 15 % des atomes le constituant sont à la surface alors que pour un cristal de 2 nm, cette proportion augmente jusqu'à atteindre environ 40 %. De ce fait, les propriétés d'un objet de taille nanométrique peuvent différer de celles du même objet mais de plus grande taille.

Les matériaux nanostructurés présentent un intérêt à la fois fondamental et technologique, ils suscitent donc de très nombreux travaux. Les méthodes de synthèse doivent être adaptées à la fabrication d'objets de dimensions nanométriques et les techniques de caractérisation doivent être sensibles à cette échelle, qu'il s'agisse de mesure de propriétés mécaniques, optiques, électriques ou encore magnétiques. Pour ce qui est de l'intérêt technologique, ces faibles dimensions, d'une part affectent les propriétés des objets considérés et d'autre part, permettent une miniaturisation des systèmes, notamment dans les domaines de l'électronique, de l'optique ou encore pour l'optoélectronique. Il est ainsi, par exemple, possible d'augmenter la densité d'intégration des composants pour augmenter la

rapidité des circuits électroniques ou encore d'améliorer le stockage des informations sur des espaces de plus en plus réduits, grâce par exemple aux propriétés magnétiques des nanomatériaux synthétisés [1].

I. 1. 2) Assemblée d'objets

Outre les différents travaux cherchant à déterminer les modifications des diverses propriétés en fonction de la taille des objets, il peut également être intéressant d'étudier des assemblées d'objets nanométriques et dans ce cas, deux situations sont alors à considérer. En effet, ces objets peuvent soit (i) être proches les uns des autres de façon désordonnée ou organisée dans une, deux, voire trois directions de l'espace soit au contraire (ii) être suffisamment espacés les uns des autres pour pouvoir être considérés comme isolés. Dans ce dernier cas, les propriétés de l'ensemble des objets seront alors la somme des propriétés individuelles de chacun des objets. En revanche, dans le cas où le système est ordonné, des propriétés nouvelles peuvent être obtenues de par leur organisation [2],[3]. L'intérêt des assemblages d'objets nanométriques organisés dans l'espace de façon mono, bi ou tridimensionnelle est donc soit l'obtention de ces nouvelles propriétés soit le renforcement des propriétés individuelles, qu'elles soient mécaniques, optiques, électriques ou magnétiques, grâce à un effet de groupe. De ce fait, l'organisation périodique des systèmes est souvent recherchée dans différents domaines d'applications. Parmi les nombreux moyens permettant d'obtenir de tels systèmes, nous nous intéresserons, par la suite, plus particulièrement au processus d'auto-organisation.

I. 2) Auto-organisation

Le terme d'auto-organisation correspond à un principe très général, permettant de décrire comment un ordre peut apparaître de façon spontanée à partir d'un système désordonné. La Figure 1 montre l'évolution considérable, depuis l'introduction de ce concept par W. R. Ashby [4] en 1947, du nombre de travaux portants sur l'étude de ce processus.

Le phénomène d'auto-organisation peut être défini comme étant un processus conduisant à une mise en ordre spontanée d'un système, initialement désordonné, et ce, sans qu'une source extérieure dirige l'organisation du système. L'ordre va être créé sous l'effet des interactions entre les éléments du système considéré. Le système hors de son équilibre va

chercher à minimiser son énergie libre en favorisant des structurations, spatiales, rythmiques ou spatio-temporelles. L'objectif est généralement de comprendre l'origine de l'ordre spatio-temporel créé dans le système suite à la compétition entre la stimulation du système par des forces ou des champs extérieurs et son retour à un état d'équilibre. Le but sera ensuite de pouvoir prévoir, et donc contrôler, la structure ainsi formée [5]. De nombreux travaux ont été menés sur ce sujet dans des domaines très variés tels que la physique, la chimie, la biologie mais aussi dans d'autres disciplines telles que les sciences sociales, la psychologie ou encore l'économie (Cf. Figure 1). Nous nous limiterons dans les paragraphes suivants à présenter quelques cas d'auto-organisation dans le domaine de la science des matériaux.

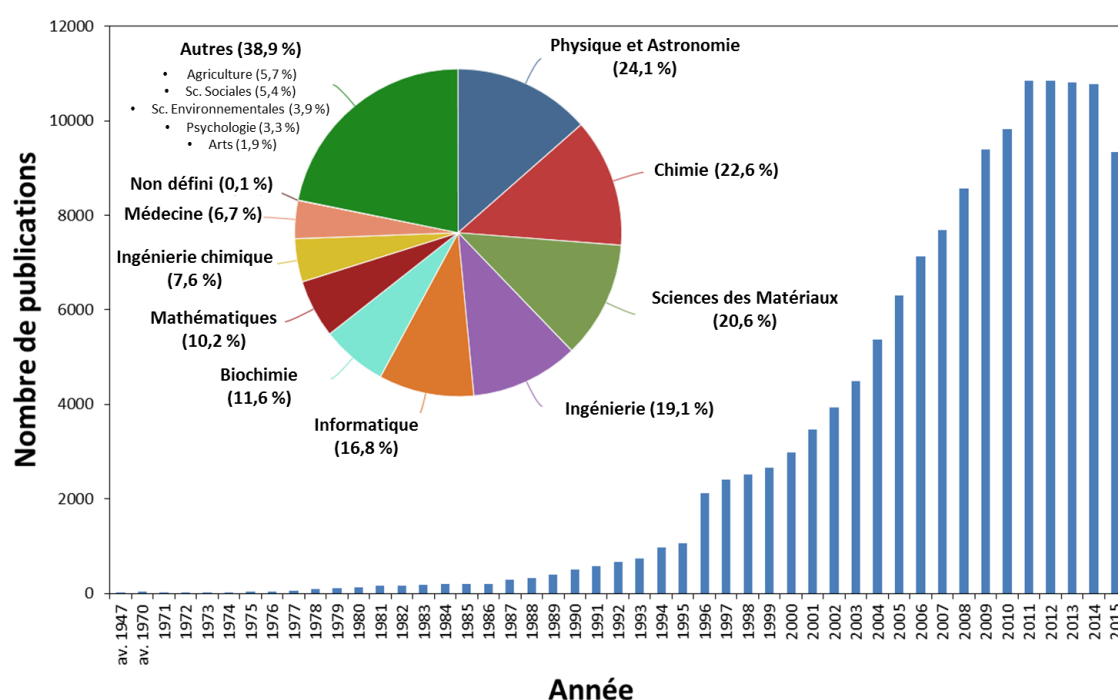


Figure 1 : *nombre et domaines de publication de travaux concernant l'auto-organisation (d'après Scopus – recherche en utilisant le mot clé « self-organization »).*

En considérant un système composé de deux phases, aléatoirement réparties, des fluctuations de composition peuvent apparaître. Il existe deux processus différents permettant de minimiser l'énergie globale du système. Dans le premier cas, des germes peuvent être créés lorsque deux entités identiques se rencontrent sur des sites préférentiels de nucléation. Ensuite, lorsque la taille de ces germes atteint un rayon critique, ceux-ci vont pouvoir continuer à croître progressivement. Ce processus, appelé « germination-croissance », conduit alors à l'obtention de particules réparties dans une matrice. De nombreux exemples sont étudiés dans le domaine des métaux [6]. Ce phénomène peut également être obtenu lorsque

les deux phases sont des liquides non miscibles : l'une des phases peut être dispersée, sous forme de petites gouttelettes, dans l'autre phase qui sera elle continue. Ce type de mélange est appelé « émulsion » [7],[8] ; des mousses peuvent aussi être obtenues dans le cas où l'une des deux phases est gazeuse [9],[10]. Pour ce qui est du second processus, appelé « décomposition spinodale », la minimisation de l'énergie libre du système est obtenue suite à une fluctuation (par exemple de composition chimique) entraînant alors une séparation en deux phases [11],[12]. Ce phénomène peut se produire quelle que soit la dimension de l'espace considéré et peut donc avoir lieu dans un système tridimensionnel [13] mais aussi sur une surface [14]. Il est intéressant de noter que les processus d'auto-organisation peuvent changer de dimension au fur et à mesure de la mise en ordre du système comme c'est le cas de la synthèse de réseaux tridimensionnels de nanofils de $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ par voie hydrothermale. La Figure 2 présente des images d'étapes intermédiaires du processus de mise en ordre. Avant l'auto-organisation tridimensionnelle finale, le système passe par des états où il y a tout d'abord une organisation bidimensionnelle, seulement sur les faces du cube, de particules puis de nanofils [15].

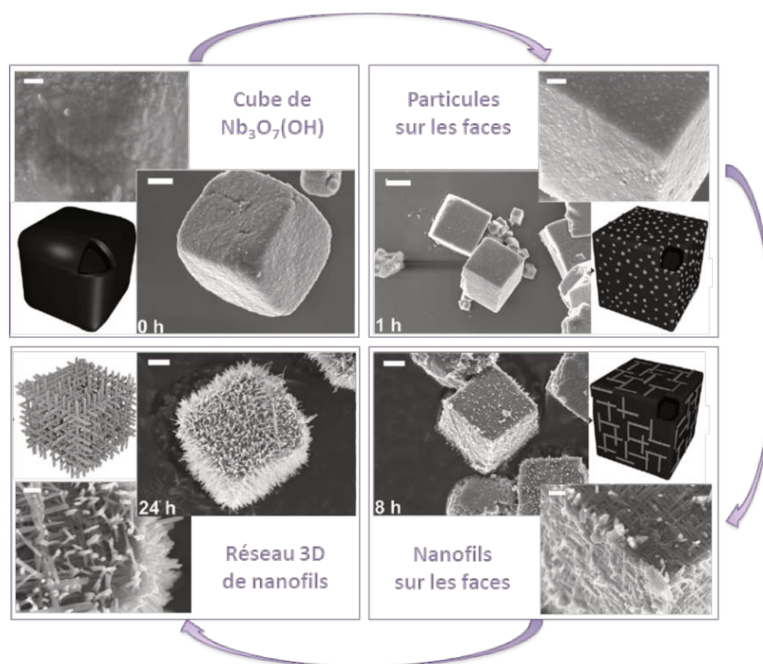


Figure 2 : images de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de différentes étapes de la synthèse de réseaux tridimensionnels de nanofils de $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ par voie hydrothermale [15].

Dans le cas des systèmes bidimensionnels, c'est-à-dire pour ce qui est des surfaces, des processus conduisant à la mise en ordre de marches d'une surface vicinale ou à des phénomènes de relaxation et de reconstruction de surface peuvent apparaître et seront abordés

plus loin dans le chapitre. Lors du dépôt d'objets sur une surface, des processus d'auto-organisation peuvent conduire à une organisation périodique de ces objets dans une voire deux directions suivant le système objet-substrat considéré. Des exemples seront également donnés par la suite.

I. 3) Surfaces vicinales

Après avoir défini une surface vicinale et les paramètres géométriques associés, les paragraphes suivants décrivent les instabilités morphologiques et donnent quelques exemples d'utilisation de ce type de surfaces.

I. 3. 1) Définition

La découpe d'un monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à un plan cristallographique (hkl) dense va créer des terrasses, parallèles aux plans (hkl) considérés, d'une longueur L séparées par des marches élémentaires de hauteur h . La surface ainsi formée présente naturellement des marches ; ce type de surface est alors appelée une « surface vicinale ».

Deux angles doivent être définis pour paramétrer la découpe du monocristal en une surface vicinale. Ces angles sont couramment appelés « angle de miscut » et « angle d'azimut » et nous les noterons respectivement m_1 et m_2 par la suite. L'angle m_1 correspond à l'angle entre la normale à la surface créée suite à cette découpe et la normale à une famille de plans cristallographiques denses (hkl), ces deux vecteurs sont respectivement notés $\vec{n}_{surface}$ et $\vec{n}_{(hkl)}$ sur la Figure 3. La largeur et la hauteur de ces marches élémentaires sont reliées entre elles par l'angle de miscut m_1 selon la relation (1). L'angle d'azimut m_2 , quant à lui, correspond à l'angle entre la direction moyenne des bords de marches, notée $[uvw]_{moy}$ sur la Figure 3, et une direction cristallographique particulière présente dans les plans (hkl) considérés ; cette seconde direction est notée $[uvw]$ sur la Figure 3. Ainsi dans le cas où l'angle d'azimut m_2 est nul, la direction moyenne des bords de marches sera parfaitement alignée sur une direction cristallographique. Alors que pour des valeurs d'angles d'azimut non nulles, la direction moyenne $[uvw]_{moy}$ sera désorientée par rapport à une direction cristallographique précise et dans ce cas, les bords de marches seront crantés.

$$\tan(m_1) = h/L \quad (1)$$

Avant la découpe du monocristal, les plans (hkl) présentent les propriétés de symétrie propres à la structure du cristal concerné. Le fait de découper ce cristal dans le but de créer une surface vicinale va alors provoquer une brisure de symétrie. Prenons par exemple, le cas d'une surface dont la normale $\vec{n}_{(hkl)}$ est un axe de rotation d'ordre 3 et supposons que la découpe se fait de telle sorte que les bords de marches soient alignés sur l'une des trois directions équivalentes dues à l'axe 3. Dans ce cas, après la découpe, en surface cette direction ne sera plus équivalente aux deux autres directions et la symétrie d'ordre 3 ne sera plus présente sur la surface vicinale à cause des marches. Cependant, la découpe selon l'une ou l'autre de ces trois directions conduira a priori à une énergie de surface identique dans les trois cas possibles.

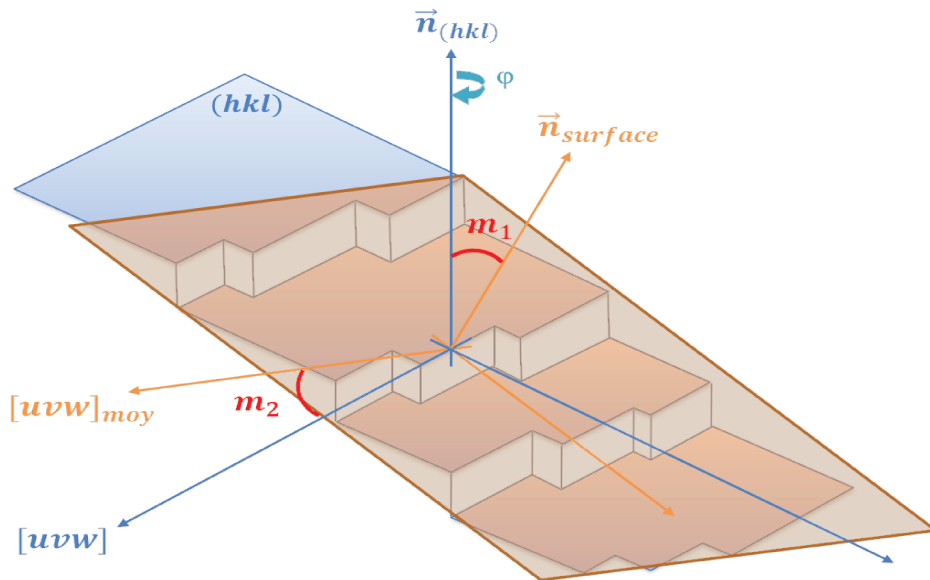


Figure 3 : représentation schématique d'une surface vicinale orientée selon les plans (hkl) et découpée avec des angles de milt m_1 et d'azimut m_2 non nuls.

I. 3. 2) Instabilités morphologiques des surfaces vicinales

Plusieurs phénomènes influençant la morphologie de la surface peuvent être observés à partir des marches élémentaires, initialement présentes sur les surfaces vicinales. La stabilité de la surface vicinale est assurée à la fois par la « rigidité des marches » et par des phénomènes de répulsion des marches à longue distance [16]. La rigidité des marches est un paramètre permettant de décrire la résistance au phénomène de méandrage des marches [17], présenté par la suite. Deux types d'instabilité existent et conduisent à une nouvelle

organisation des marches à la surface, par des phénomènes d'auto-organisation mettant en jeu la diffusion d'atomes entre les marches [18]. Les cinétiques de ces processus sont donc naturellement influencées par la température.

Le phénomène de mise en paquet de marches, appelé « step bunching » en anglais, conduit à un regroupement de marches élémentaires modifiant alors localement la densité de marches. Ce processus permet de minimiser l'énergie de la surface et est provoqué par une instabilité de l'espacement entre des marches voisines. La surface devient alors une alternance de larges terrasses séparées par des groupes de fines terrasses ; ces groupes de marches étroites étant généralement appelés « macromarches » (Cf. Figure 4a) [19]. Pour des traitements thermiques longs, ces paquets de marches ainsi créés vont coalescer, ce qui va conduire à un élargissement des macromarches et des terrasses [20]. Cette seconde partie du processus, quant à elle, est induite par des différences de potentiels chimiques d'une macromarche à une autre. Si les forces de répulsion entre les marches élémentaires sont trop importantes, par exemple dans le cas où les marches sont très proches les unes des autres, le phénomène de mise en paquet de marches n'aura pas lieu [21].

Concernant les marches élémentaires, le phénomène de méandrage, appelé « step wandering » en anglais, quant à lui, conduit à une ondulation du bord de marches et est associé à une instabilité de la forme des marches (Cf. Figure 4b). Pour les surfaces vicinales de Si(111), Degawa et coll. [22] ont observé localement la présence de bords de marches sinusoïdaux. Leurs observations ont également conduit à remarquer que ces domaines ont ensuite tendance à croître jusqu'à se rencontrer. Ils ont également montré que la période des oscillations ne dépend ni de l'angle de miscut ni de la durée de traitement thermique. En revanche, l'amplitude des oscillations augmente avec la durée de traitement thermique jusqu'à une valeur maximale. De plus, ils ont pu observer que cette amplitude maximale augmente avec la distance entre marches, c'est-à-dire lorsque la valeur de l'angle de miscut diminue [23]. Des calculs théoriques ont également été réalisés par Kato et coll. dans le cas d'une marche élémentaire seule puis pour une surface vicinale. Concernant une marche élémentaire seule, le méandrage des marches est obtenu lorsque (i) la diffusion des atomes sur la partie inférieure de la terrasse est plus rapide que sur la partie supérieure et (ii) que le taux d'impact des atomes provenant de l'atmosphère extérieure est supérieur à une valeur critique. Dans le cas d'une surface vicinale, la distance entre les marches est un paramètre très important,

puisque lorsque celle-ci est inférieure à la longueur de diffusion des atomes (qui est une grandeur reliée au coefficient de diffusion des atomes et à leur « durée de vie » sur la terrasse), le phénomène de méandrage n'est pas obtenu [16].

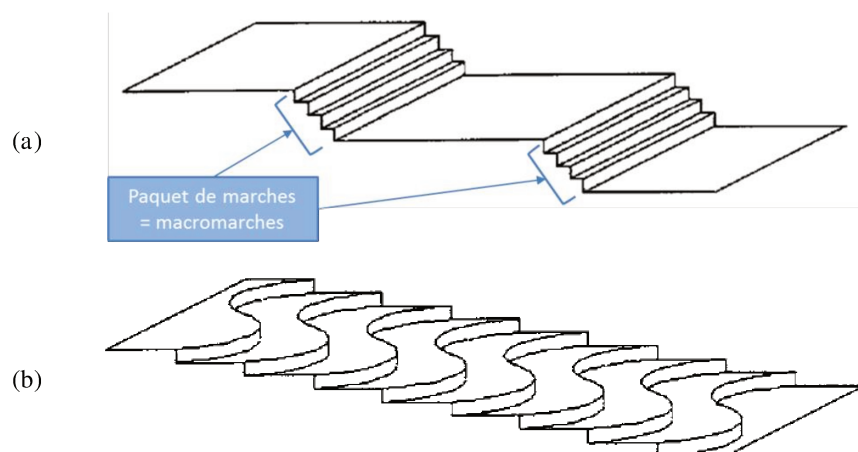


Figure 4 : représentations schématiques de surfaces vicinales présentant les phénomènes (a) de mise en paquet et (b) de méandrage des marches [24].

I. 3. 3) Utilisations des surfaces vicinales

Les manipulations d'objets à l'échelle nanométrique pouvant être relativement difficiles à réaliser, l'idée est d'avoir recours à des processus d'organisation dirigée pour former des systèmes composés d'objets organisés sur une surface. Ainsi ces phénomènes vont provoquer l'organisation souhaitée des objets sans avoir à agir directement à l'échelle nanométrique. Le choix du substrat est alors un point clé de ce type de procédé et deux cas distincts peuvent se présenter.

Tout d'abord, le substrat peut être choisi avec la plus faible rugosité de surface possible. Les dépôts de couches minces peuvent être réalisés par des méthodes physiques, telles que le dépôt de couches minces (PVD pour Physical Vapor Deposition en anglais ou CVD pour Chemical Vapor Deposition en anglais, dans le cas où les précurseurs utilisés sont gazeux) ou par des méthodes chimiques. Par exemple, dans le cas de nanoparticules mises en suspension, en utilisant des systèmes micellaires [25], des systèmes biphasiques avec de l'eau et un solvant organique [26] ou encore des systèmes organométalliques [27], puis déposées sur un substrat plan, l'organisation sera alors induite par une simple évaporation du solvant. Expérimentalement, une organisation sur de grandes distances a, pour la première fois en 1995, pu être obtenue par ce phénomène suite au dépôt d'une solution contenant des

nanocristaux de Ag_2S sur un substrat plat. L'évaporation du solvant a conduit à une organisation spontanée des nanocristaux en un réseau hexagonal compact soit sous forme de monocouches soit sous forme d'agrégats tridimensionnels suivant la quantité de matière ajoutée [28].

Les substrats peuvent aussi être choisis en fonction de la texturation physique et/ou chimique spécifique qu'ils possèdent. L'objectif est alors d'utiliser ces substrats, dits gabarits, pour imposer, et donc contrôler, l'organisation des objets grâce à cet état de surface particulier. En effet, sur une surface, les atomes se fixeront principalement sur certains sites préférentiels tels que des irrégularités topographiques, des inhomogénéités de contraintes, des déformations ou encore des impuretés. La structuration peut être d'origine naturelle (reconstruction de surface, séparation de phases en surface, surfaces vicinales, etc.) ou artificielle (gravure, lithographie, etc.). De plus, des traitements particuliers pour la préparation des substrats peuvent être mis en place dans le but, par exemple, d'améliorer ou d'ordonner ces sites préférentiels. Ainsi, il sera alors possible d'obtenir des systèmes ordonnés sur de plus ou moins grandes distances en utilisant les substrats gabarits adaptés.

Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des surfaces vicinales, très étudiées depuis les 50 dernières années [17],[28]–[31]. Comme présenté précédemment, ces surfaces sont constituées d'une succession de marches et de terrasses. Du fait de ces irrégularités de surface, les sites atomiques de la surface ne sont donc plus tous équivalents les uns aux autres et des sites préférentiels pour la nucléation peuvent alors apparaître. Une surface vicinale peut donc être vue comme étant un réseau de défauts de surface et peut servir en tant que substrat gabarit. Cette approche est d'autant plus intéressante qu'il est également possible de contrôler divers paramètres tels que la taille, l'orientation ou encore la densité de ces défauts en modifiant simplement les différents angles de découpe nécessaires à la création d'une surface vicinale à partir d'un monocristal. Dans ce contexte général, les différentes études portant sur les surfaces vicinales peuvent être séparées en deux catégories (Cf. Figure 5). Nous commencerons par présenter les travaux utilisant les surfaces vicinales en tant que substrats gabarits pour divers procédés de synthèse puis nous nous intéresserons aux travaux concernant les surfaces vicinales seules.

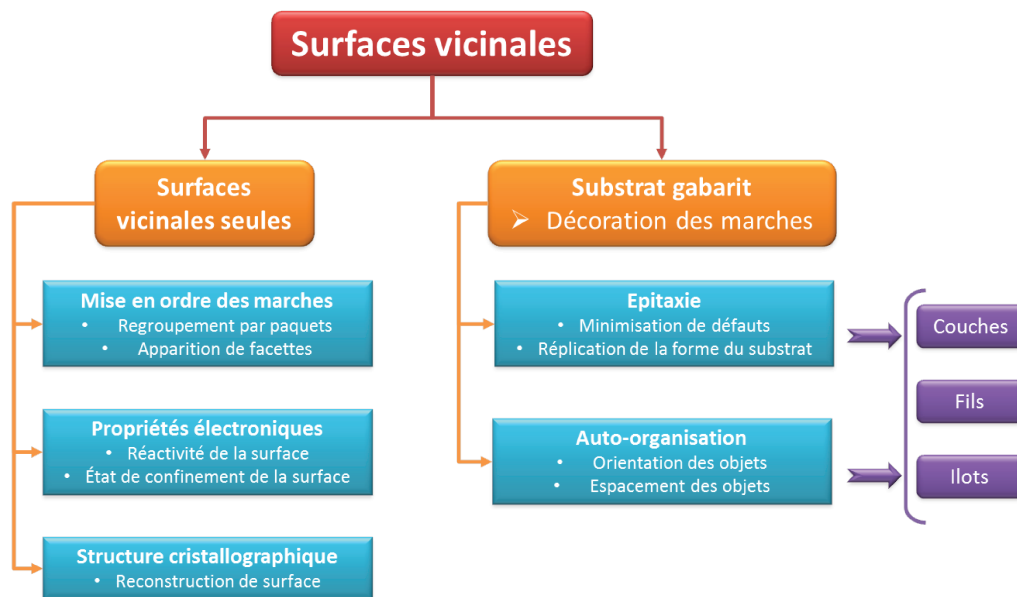


Figure 5 : différents types d'études des surfaces vicinales.

I. 3. 3. i) Surfaces vicinales utilisées en tant que substrats gabarits

Une grande partie des travaux portant sur les surfaces vicinales concerne les études cherchant à mettre à profit la morphologie particulière présente à la surface, pour des utilisations en tant que substrats gabarits dans différents domaines d'application. Deux exemples d'applications sont développés par la suite : la croissance en épitaxie ainsi que l'organisation dirigée d'objets, tels que des fils ou des îlots, sur des surfaces vicinales.

Épitaxie sur une surface vicinale

Les surfaces vicinales sont utilisées dans les procédés de croissance épitaxiale afin de minimiser la densité de dislocations d'interface présentes à l'interface entre le substrat et la couche mince [32] ; ces dislocations sont dues aux différences de paramètres de maille entre les deux phases.

Pour certains systèmes, la croissance du matériau épitaxié se fait sur une surface vicinale afin de contrôler les relations d'épitaxie en ajustant la période des marches présentes à la surface du substrat. De ce fait, même pour des matériaux ayant initialement des valeurs de paramètres de mailles très éloignées, les relations d'épitaxie à l'interface pourront être fortement améliorées grâce à un choix de périodicité adapté. Expérimentalement, un désaccord de 0,4 % a pu être obtenu dans le cas de la croissance d'argent sur un substrat de

cuivre [33] ou dans le cas du dépôt de cobalt sur de l'or [34]. Cette croissance hétéro-épitaxiale « magique » présente l'avantage que la relaxation des contraintes est facilitée et les défauts se propagent moins loin dans la couche [35]. Les surfaces vicinales peuvent également être utilisées afin de répliquer la morphologie de marches à la couche déposée [36].

Organisation dirigée sur une surface vicinale

Le second cas consiste à utiliser les surfaces vicinales pour créer des organisations d'objets. Concernant les dépôts de nanofils, l'utilisation de surfaces vicinales en tant que substrat gabarit peut avoir plusieurs objectifs. Tout d'abord, la direction des bords de marches par rapport aux fils va avoir une influence sur l'orientation des fils sur la surface. Par exemple, des nanotubes de carbone mono-parois ont été déposés par CVD sur des surfaces vicinales d'alumine α orientées selon les plans (110) [37]. Cette étude a montré que plusieurs situations pouvaient être obtenues suivant la morphologie de la surface : ainsi les fils ont tendance à s'aligner le long des bords de marches ou perpendiculairement aux bords de marches en fonction de la hauteur des marches [37]. De plus, il a, par exemple, été montré que dans le cas de dépôt de nanofils synthétisés par des procédés d'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy en anglais) la présence de marches sur le substrat permet de contrôler la largeur sur laquelle les nanofils seront déposés, grâce à un effet d'ombrage des marches obtenu, lorsque de faibles angles d'incidence du faisceau sont utilisés. Cette procédure a notamment été employée pour le dépôt de nanofils d'argent et d'or sur des surfaces vicinales de silicium [38].

La structuration périodique de la surface vicinale est également utilisée dans le cas du dépôt de nanoparticules [39]. En effet, celles-ci vont pouvoir s'organiser sur la surface. La distance entre les îlots correspondra généralement à la période des marches de la surface vicinale [40]. Plusieurs situations peuvent être observées (Cf. Figure 6) : le dépôt des nanoparticules se fait par exemple sur les bords [41] ou dans les creux [42] des marches.

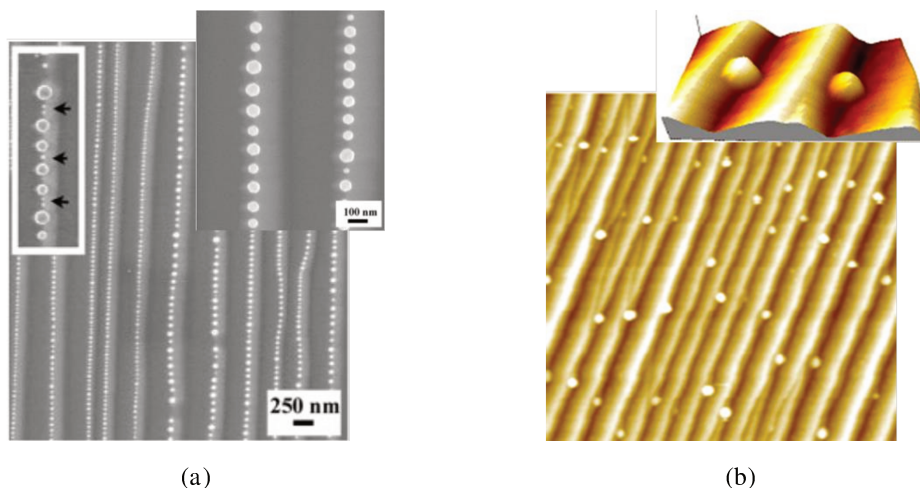


Figure 6 : (a) nanoparticules de platine déposées sur les bords de marches d'une surface vicinale de saphir [41] et (b) nanoparticules de zircone déposées dans les creux de marches d'une surface vicinale de saphir [42].

I. 3. 3. ii) Surfaces vicinales seules

Les travaux dédiés aux surfaces vicinales seules peuvent porter sur l'étude de la surface d'un point de vue cristallographique mais aussi sur les modifications topographiques ou électroniques de la surface. Une bonne connaissance de ces différents points est très importante, en particulier lorsque les surfaces vicinales sont utilisées en tant que substrats gabarits, afin d'optimiser la préparation de ces substrats selon les procédés de synthèse et systèmes considérés.

Concernant la structure cristallographique des surfaces, le phénomène de reconstruction de surface, qui sera décrit plus précisément par la suite (Cf. paragraphe II. 1. 2. iii)), peut être étudié sur les surfaces vicinales, comme cela a été le cas pour le silicium [43]. L'état de surface, du point de vue de la cristallographie, du gabarit peut avoir une influence comme par exemple, dans le cas de surfaces vicinales (111) d'or. En effet, une reconstruction de surface peut être observée sur les terrasses créant ainsi une surface structurée dans deux directions permettant par exemple d'organiser de façon bidimensionnelle des îlots de cobalt sur de longues distances [44].

La topographie de la surface peut avoir une influence sur la microstructure de la couche déposée sur la surface, modifiant ensuite les propriétés finales du système [45], ou sur la morphologie des îlots déposés [46],[47]. Ainsi, de nombreuses études portent sur les phénomènes de mise en ordre des marches (regroupement des marches par paquets, apparition de facettes, etc.) basés sur la minimisation de l'énergie de surface. L'évolution de la largeur

et de la hauteur des marches peut alors être étudiée en fonction de paramètres liés à la géométrie de l'échantillon lui-même (orientation cristallographique de la surface, valeur des angles de découpe m_1 et m_2) ou de paramètres externes tels que par exemple la durée et la température du traitement thermique [48]. Les objectifs seront alors de pouvoir prévoir, et donc contrôler, les dimensions des marches à partir de modifications de ces différents paramètres. Il sera ainsi possible par exemple d'adapter les dimensions des marches de la surface du substrat en fonction des dimensions des objets que l'on souhaite déposer.

Enfin, certaines études s'intéressent aux propriétés électroniques des surfaces vicinales [49]. Des coordinences différentes sont présentes sur les bords de marches, ce qui peut influencer la réactivité chimique des surfaces vicinales [50]. De plus, le contrôle de l'espacement entre les bords de marches peut permettre d'atteindre les dimensions nécessaires pour la création d'effets de confinement de la surface, comme cela a été fait dans le cas de surfaces vicinales d'or [51].

Dans la littérature, il a été montré que les surfaces vicinales, de par leur géométrie particulière et contrôlable, constituent un moyen simple pour réaliser des nanostructures bidimensionnelles ordonnées et permettre l'organisation d'objets à longue distance [52],[53]. Cependant, le système final dépendra grandement de la structuration initiale de la surface vicinale. Une étude préalable de la morphologie de ces substrats est donc nécessaire afin de choisir l'orientation cristallographique des surfaces vicinales et les différents paramètres de la découpe adaptés aux applications envisagées. Les travaux présentés par la suite concernent l'étude de surfaces vicinales de saphir et leur évolution en fonction des paramètres de découpe et de traitement thermique.

II. Surfaces vicinales de saphir

Dans cette seconde partie, nous allons tout d'abord commencer par décrire précisément la structure cristallographique volumique de l'alumine α puis nous présenterons la surface du saphir. Enfin les différents paramètres influençant la morphologie des surfaces vicinales de saphir, obtenues suite à la mise en ordre des marches au cours de traitements thermiques, seront exposés.

II. 1) Présentation cristallographique du saphir

L'alumine α est l'oxyde de composition Al_2O_3 dont la structure cristalline est rhomboédrique et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ (groupe d'espace n°167). Le monocristal d'alumine α prend le nom de saphir. D'après le volume A des Tables Internationales de la Cristallographie [54], les groupes d'espace rhomboédriques peuvent être décrits selon deux systèmes de coordonnées : soit en utilisant une maille simple rhomboédrique soit une maille triple hexagonale. Ces deux descriptions et les relations pour passer de l'une à l'autre sont détaillées dans les paragraphes suivants dans le cas de l'alumine α . Les directions et plans cristallographiques sont indexés, soit dans la maille hexagonale, soit dans la maille rhomboédrique, et seront notés avec respectivement « hex » ou « rh » en indice afin de bien différencier les deux notations.

II. 1. 1) Description du saphir d'un point de vue volumique

II. 1. 1. i) Maille rhomboédrique de l'alumine α

Les paramètres de la maille rhomboédrique de l'alumine α valent, dans les conditions normales de pression et de température, $a_{rh} = b_{rh} = c_{rh} = 5,1284 \text{ \AA}$ et $\alpha_{rh} = \beta_{rh} = \gamma_{rh} = 55,27^\circ$. La maille rhomboédrique contient au total 10 sites avec 6 sites équivalents pour les ions aluminium et 4 sites équivalents pour les ions oxygène. La structure peut être générée par les sites de coordonnées $(x; x; x)$ avec $x = 0,1050$ pour les ions Al^{3+} et les sites de coordonnées $(x; \bar{x}; 0)$ avec $x = 0,303$ pour les ions O^{2-} [55],[56] (Cf. Figure 7).

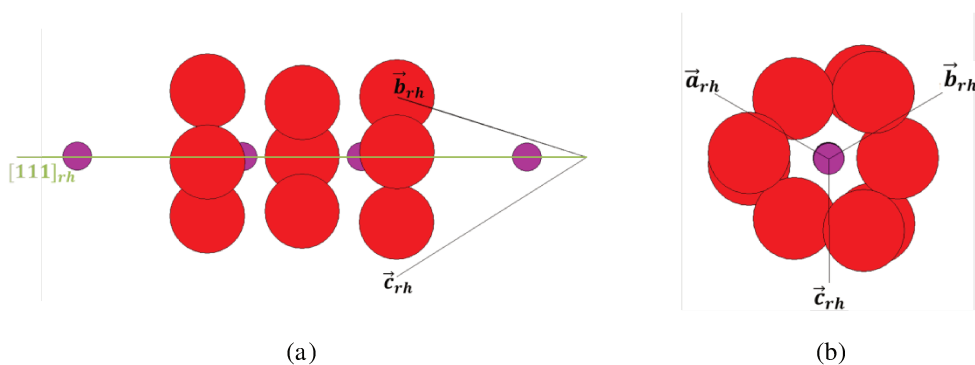


Figure 7 : représentations de la maille *rhomboédrique* de l'alumine α . Projections (a) selon une direction orthogonale à la direction $[111]_{rh}$ et (b) selon la direction $[111]_{rh}$.

II. 1. 1. ii) Maille hexagonale de l'alumine α

Dans la description du saphir par une maille hexagonale, les valeurs des paramètres de la maille, dans les conditions normales de pression et de température, sont les suivantes : $a_{hex} = b_{hex} = 4,7588 \text{ \AA}$ et $c_{hex} = 12,992 \text{ \AA}$. La maille hexagonale contient au total 30 sites avec 12 sites équivalents pour les ions aluminium et 18 sites équivalents pour les ions oxygène. La structure peut être générée par les sites de coordonnées $(0;0;z)$ avec $z = 0,3523$ pour les ions Al^{3+} et par les sites de coordonnées $(x;0;1/4)$ avec $x = 0,3064$ pour les ions O^{2-} [55],[56] (Cf. Figure 8a et b).

La structure hexagonale du saphir peut être décrite comme un empilement hexagonal compact de plans contenant uniquement des ions oxygène où les ions aluminium occupent deux tiers des sites octaédriques. Suivant l'axe \vec{c}_{hex} , cela revient donc à une alternance de couches contenant uniquement des ions oxygène et de couches contenant uniquement des ions aluminium. En réalité, chaque couche d'aluminium est dédoublée formant ainsi deux couches distinctes : l'une étant légèrement décalée vers la couche d'oxygène immédiatement supérieure alors que l'autre est décalée vers celle du dessous (Cf. Figure 8c) [57]. La distance entre deux couches d'oxygène est $c_{hex}/6 = 2,165 \text{ \AA}$. Dans la structure, chaque cation Al^{3+} est entouré par six anions O^{2-} et chaque anion O^{2-} est entouré par quatre cations Al^{3+} [58].

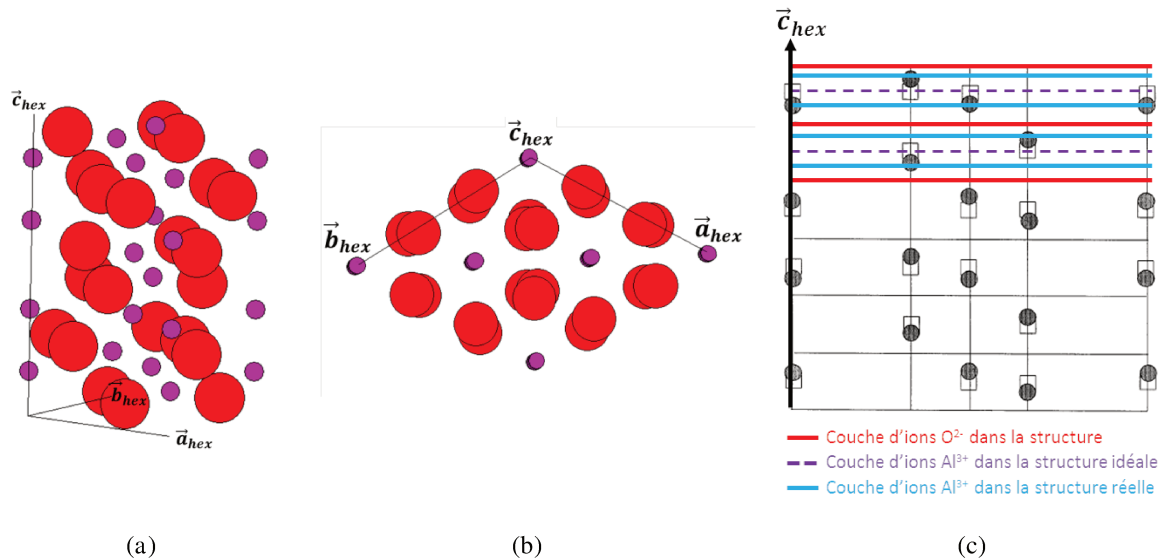


Figure 8 : (a) représentation de la maille hexagonale de l'alumine α , (b) projection selon l'axe \vec{c}_{hex} et (c) représentation schématique de l'empilement des couches suivant l'axe \vec{c}_{hex} dans la description hexagonale de la maille de l'alumine α montrant le dédoublement des couches d'ions aluminium [57].

La description du saphir par la maille hexagonale est très souvent utilisée. Bien entendu, les opérations de symétrie du groupe d'espace $R\bar{3}c$ sont ce qu'elles sont quel que soit le repère choisi pour décrire la structure de l'alumine α . Pour différents cas, la maille rhomboédrique pourra être plus adaptée pour visualiser certaines propriétés de symétrie, alors que dans d'autres ce sera la maille hexagonale. Il est donc important de pouvoir passer d'une description à une autre. Les liens existant entre ces deux systèmes de coordonnées sont présentés dans le paragraphe suivant.

II. 1. 1. iii) Liens entre les mailles hexagonale et rhomboédrique

La position des mailles hexagonale et rhomboédrique l'une par rapport à l'autre est présentée sur la Figure 9. Les paramètres et les angles des deux mailles sont reliés les uns aux autres par les relations suivantes (2) qui permettent par exemple de calculer les paramètres de la maille rhomboédrique à partir de ceux de la maille hexagonale.

$$a_{rh} = b_{rh} = c_{rh} = \frac{1}{3} \sqrt{3a_{hex}^2 + c_{hex}^2} \text{ et } \sin\left(\frac{\alpha_{rh}}{2}\right) = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c_{hex}/a_{hex})^2}}. \quad (2)$$

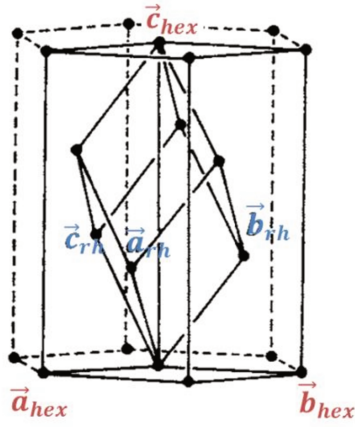


Figure 9 : représentation des mailles hexagonale et rhomboédrique et de leurs vecteurs de base respectifs [54].

Comme mentionné dans le volume A des Tables Internationales de la Cristallographie [54], il existe plusieurs façons pour déterminer les vecteurs de base de la maille hexagonale (notés \vec{a}_{hex} , \vec{b}_{hex} et \vec{c}_{hex}) à partir de ceux de la maille rhomboédrique (notés \vec{a}_{rh} , \vec{b}_{rh} et \vec{c}_{rh}). Trois orientations différentes sont possibles dans le sens direct et si l'on change \vec{a}_{hex} en $-\vec{b}_{hex}$ et \vec{b}_{hex} en $-\vec{a}_{hex}$ trois autres cas sont obtenus, correspondant au sens indirect. Les différentes relations sont présentées dans le Tableau 1.

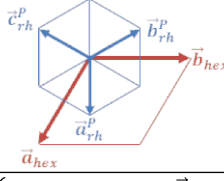
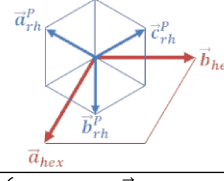
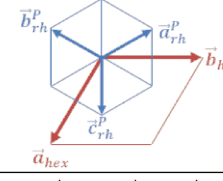
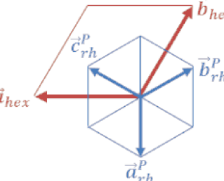
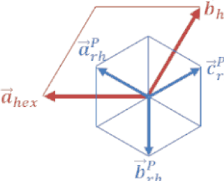
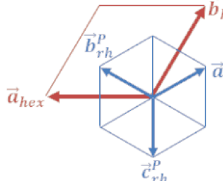
	R1	R2	R3
Sens direct	 $\begin{cases} \vec{a}_{hex} = \vec{a}_{rh} - \vec{b}_{rh} \\ \vec{b}_{hex} = \vec{b}_{rh} - \vec{c}_{rh} \\ \vec{c}_{hex} = \vec{a}_{rh} + \vec{b}_{rh} + \vec{c}_{rh} \end{cases}$	 $\begin{cases} \vec{a}_{hex} = \vec{b}_{rh} - \vec{c}_{rh} \\ \vec{b}_{hex} = \vec{c}_{rh} - \vec{a}_{rh} \\ \vec{c}_{hex} = \vec{a}_{rh} + \vec{b}_{rh} + \vec{c}_{rh} \end{cases}$	 $\begin{cases} \vec{a}_{hex} = \vec{c}_{rh} - \vec{a}_{rh} \\ \vec{b}_{hex} = \vec{a}_{rh} - \vec{b}_{rh} \\ \vec{c}_{hex} = \vec{a}_{rh} + \vec{b}_{rh} + \vec{c}_{rh} \end{cases}$
Sens indirect	 $\begin{cases} \vec{a}_{hex} = \vec{c}_{rh} - \vec{b}_{rh} \\ \vec{b}_{hex} = \vec{b}_{rh} - \vec{a}_{rh} \\ \vec{c}_{hex} = \vec{a}_{rh} + \vec{b}_{rh} + \vec{c}_{rh} \end{cases}$	 $\begin{cases} \vec{a}_{hex} = \vec{a}_{rh} - \vec{c}_{rh} \\ \vec{b}_{hex} = \vec{c}_{rh} - \vec{b}_{rh} \\ \vec{c}_{hex} = \vec{a}_{rh} + \vec{b}_{rh} + \vec{c}_{rh} \end{cases}$	 $\begin{cases} \vec{a}_{hex} = \vec{b}_{rh} - \vec{a}_{rh} \\ \vec{b}_{hex} = \vec{a}_{rh} - \vec{c}_{rh} \\ \vec{c}_{hex} = \vec{a}_{rh} + \vec{b}_{rh} + \vec{c}_{rh} \end{cases}$

Tableau 1 : différentes orientations possibles des vecteurs de la maille rhomboédrique par rapport à ceux de la maille hexagonale ; les vecteurs \vec{a}_{rh}^P , \vec{b}_{rh}^P et \vec{c}_{rh}^P sont les projections des vecteurs de base de la maille rhomboédrique dans le plan défini par les vecteurs \vec{a}_{hex} et \vec{b}_{hex} de la maille hexagonale.

Le passage d'une description à l'autre se fait grâce à des relations matricielles traduisant le changement de base. Ainsi, à partir de la connaissance des indices de Miller d'un plan dans la structure hexagonale, il est possible de déterminer les indices de ce même plan dans la maille rhomboédrique et inversement. Il en est de même pour les directions cristallographiques. Ces relations matricielles sont valables quelle que soit l'orientation choisie entre les deux bases ; les matrices de changement de base, notées P et P^{-1} , prendront simplement des valeurs différentes dans chacun des cas présentés dans le Tableau 1 [54]. Par exemple, l'article de Kaplan et coll. [56], cité précédemment, correspond au cas R1 du sens direct et les matrices P et P^{-1} sont les suivantes (3) :

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } P^{-1} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Le Tableau 2 présente les relations matricielles et les équations correspondantes, dans le cas R1 du sens direct, cas qui sera utilisé par la suite. Par souci de lisibilité des équations, dans ce tableau, les lettres majuscules seront utilisées pour la maille rhomboédrique (H , K , L pour les indices de plans et U , V , W pour les directions cristallographiques) et les lettres

minuscules correspondront à la maille hexagonale (h, k, l pour les indices de plans et u, v, w pour les directions cristallographiques).

INDICES DE PLAN		
	Hexagonal à Rhomboédrique	Rhomboédrique à Hexagonal
Relations matricielles	$(HKL)_{rh} = (hkl)_{hex} P^{-1}$	$(hkl)_{hex} = (HKL)_{rh} P$
Equations (cas R1 du sens direct)	$\begin{cases} H = \frac{1}{3}(2h + k + l) \\ K = \frac{1}{3}(-h + k + l) \\ L = \frac{1}{3}(-h - 2k + l) \end{cases}$	$\begin{cases} h = (H - K) \\ k = (K - L) \\ l = (H + K + L) \end{cases}$
DIRECTIONS CRISTALLOGRAPHIQUES		
	Hexagonal à Rhomboédrique	Rhomboédrique à Hexagonal
Relations matricielles	$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}_{rh} = P \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{hex}$	$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{hex} = P^{-1} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}_{rh}$
Equations (cas R1 du sens direct)	$\begin{cases} U = (u + w) \\ V = (-u + v + w) \\ W = (-v + w) \end{cases}$	$\begin{cases} u = \frac{1}{3}(2U - V - W) \\ v = \frac{1}{3}(U + V - 2W) \\ w = \frac{1}{3}(U + V + W) \end{cases}$

Tableau 2 : récapitulatif des relations *de changement d'indice de plans et de directions cristallographiques*, entre les mailles hexagonale et rhomboédrique, dans le cas général (relations matricielles) et dans le cas particulier R1 du sens direct (équations).

II. 1. 2) Description du saphir d'un point de vue surfacique

La présence d'une surface induit une rupture brutale de l'empilement périodique tridimensionnel des atomes permettant de décrire la structure volumique d'un cristal. Différents phénomènes peuvent alors se produire afin de stabiliser la surface. La Figure 10a présente les plans cristallographiques $(001)_{hex}$, $(100)_{hex}$, $(110)_{hex}$ et $(\bar{1}\bar{1}2)_{hex}$ du saphir, également notés dans la littérature respectivement plans c, m, a et r. Les substrats taillés parallèlement à ces plans cristallographiques sont les plus utilisés [59],[60]. Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure de la surface lorsque le cristal est terminé par un plan c représenté sur la Figure 10b dans le cas d'une description par la maille hexagonale.

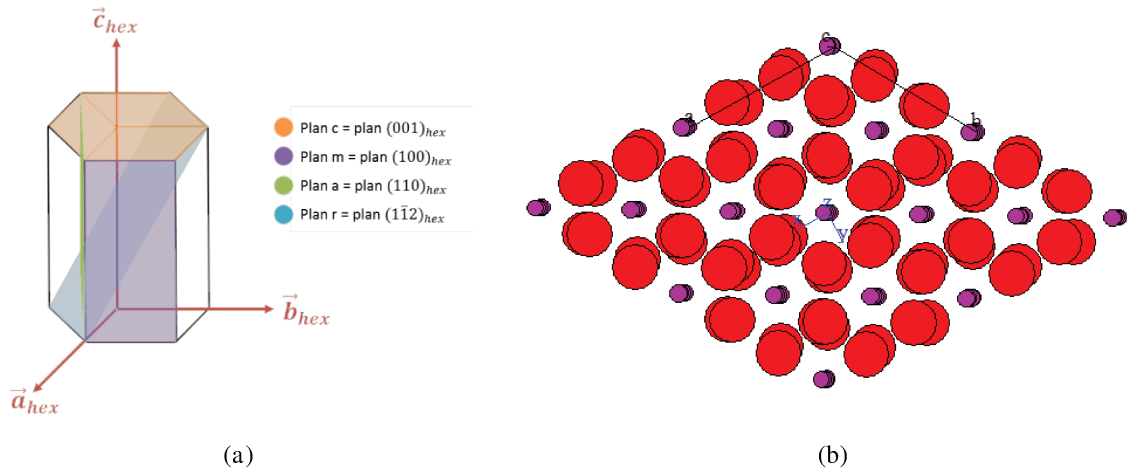


Figure 10 : (a) représentation schématique des plans du saphir les plus utilisés pour les terminaisons de substrats d'alumine α et (b) représentation des plans c ou $(001)_{hex}$ du saphir dans la maille hexagonale.

II. 1. 2. i) Terminaison de la surface $(001)_{hex}$

Si l'on considère la description hexagonale du saphir présentée comme étant un empilement de plans suivant la direction \vec{c}_{hex} (Cf. paragraphe II. 1. 1. ii)), il existe différentes terminaisons possibles pour les plans c. Ainsi, le dernier plan peut être un plan d'ions oxygène ou un plan d'ions aluminium. Cependant, comme mentionné précédemment, les ions aluminium forment deux plans distincts, il y a donc deux situations, énergétiquement différentes, suivant la nature du plan immédiatement inférieur, qui sera donc soit le second plan d'ions aluminium soit un plan d'ions oxygène. Les trois cas possibles sont récapitulés sur la Figure 11 et correspondent aux découpes selon les sections notées S_1 , S_2 et S_3 [61]. Des calculs théoriques d'énergie de surface ont montré que la surface la plus stable est celle terminée par une couche d'ions aluminium précédée par un plan d'ions oxygène (section S_3) car elle possède une énergie de surface plus faible que celle obtenue dans les deux autres cas [59]. Ce résultat a également pu être confirmé expérimentalement [62].

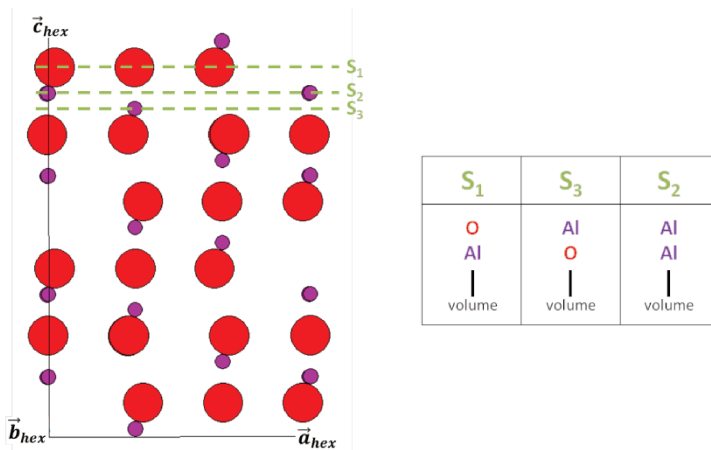


Figure 11 : *structure de l'alumine α* présentant les trois différentes terminaisons possibles pour une surface $(001)_{hex}$ [61].

Une surface crée une rupture de la répétition tridimensionnelle de la maille. La stabilité des surfaces sera assurée par la modification de la structure de la surface par rapport à la structure du volume. Deux types de phénomènes peuvent avoir lieu : la relaxation et la reconstruction de la surface [63]. Ceux-ci sont décrits par la suite dans le cas particulier des surfaces $(001)_{hex}$ de l'alumine α .

II. 1. 2. ii) Relaxation de la surface $(001)_{hex}$ de l'alumine α

Dans le cas de la relaxation de la surface, celle-ci est stabilisée par des variations de distances entre le plan constituant la surface et le plan immédiatement inférieur. Dans certains cas, il arrive également que cet effet se répercute sur plusieurs plans proches de la surface.

Concernant les surfaces $(001)_{hex}$ de l'alumine α , des calculs théoriques effectués par Godin et coll. ont montré que ce phénomène correspond à un décalage selon l'axe \vec{c}_{hex} vers le volume de la dernière couche, ne contenant que des atomes d'aluminium. Cette couche d'ions aluminium finit alors par se retrouver quasiment coplanaire avec la couche d'ions d'oxygène suivante. Le paramètre noté $d_{\perp 1}$ sur la Figure 12 traduit ce déplacement vertical de la couche d'ions aluminium. Ainsi, il a été montré que la valeur du paramètre $d_{\perp 1}$ variait de 0,8 Å à 0,1 Å respectivement avant et après la relaxation [61]. Expérimentalement, Guénard et coll. ont, quant à eux, montré que la distance entre les plans d'aluminium et d'oxygène variait de 51 % [62]. Les positions des ions oxygène dans le plan sont également modifiées dans les directions x et y . Ainsi, tout en restant coplanaires, les ions oxygène se déplacent dans le plan $(001)_{hex}$ afin que les longueurs des distances Al-O restent approximativement identiques à ce qu'elles sont dans l'empilement tridimensionnel du saphir. Ces déplacements se traduisent alors par des variations des paramètres d_{x1} , d_{x2} , d_{x3} , d_{y1} , d_{y2} et d_{y3} présents sur la Figure 12. Les calculs théoriques ont également montré que les distances entre les plus proches voisins ne variaient pas de plus de 10 % entre la structure relaxée et la structure du volume [61]. Ainsi les distances Al-O et O-O sont respectivement de 1,84 Å et 2,51 Å avant la relaxation et de 1,67 Å et 2,61 Å après stabilisation de la surface [64].

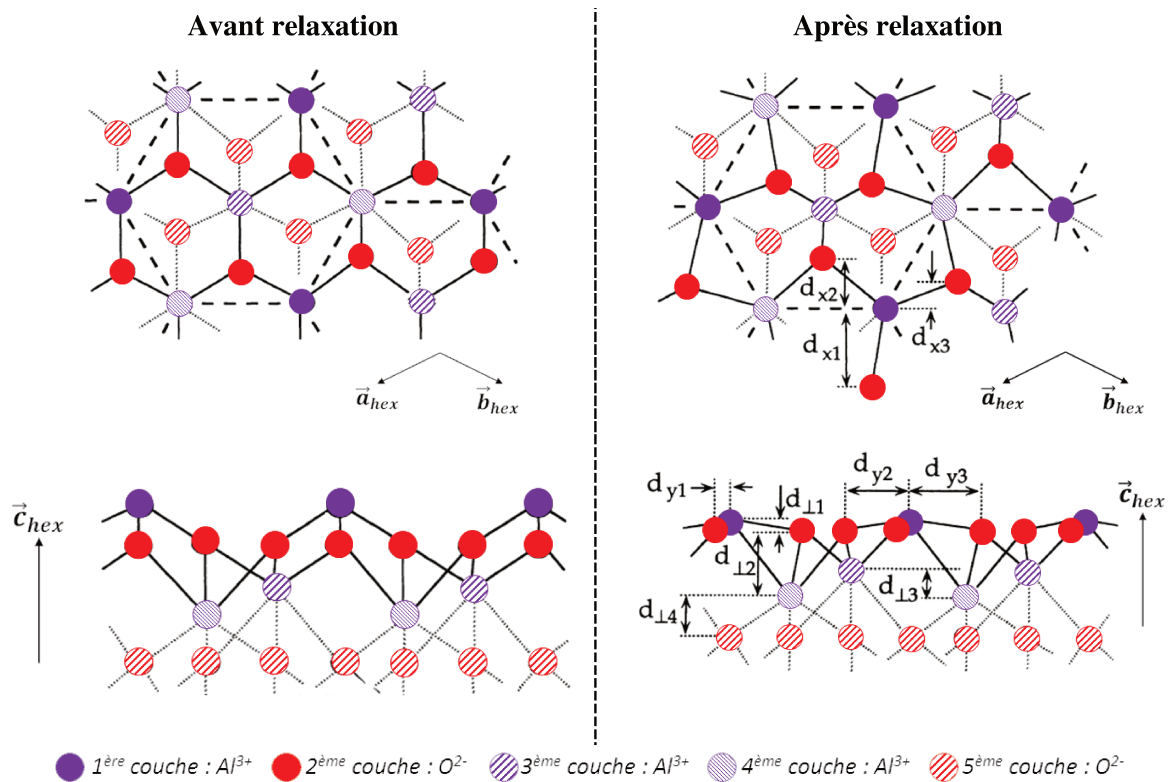


Figure 12 : représentations schématiques des positions atomiques dans le saphir, avant et après le phénomène de relaxation [61].

Comme mentionné précédemment, dans la structure volumique du saphir, les ions aluminium se trouvent dans les sites octaédriques d'un empilement hexagonal compact d'ions oxygène ; chaque ion aluminium est donc entouré par six ions oxygène. Après un clivage selon les plans $(001)_{hex}$ de l'alumine α sans le phénomène de reconstruction de surface, les ions aluminium de surface perdent alors trois ions oxygène conduisant à des sortes de « demi octaèdres » incomplets. Un arrangement proche d'un état d'hybridation de type sp^2 (correspondant, dans le cas idéal, à un triangle équilatéral plan) est obtenu grâce au phénomène de relaxation de surface puisque, comme nous l'avons décrit, dans ce cas, les ions Al^{3+} et O^{2-} deviennent quasiment coplanaires. Cet état est plus stable que les octaèdres incomplets ce qui permet de minimiser l'énergie de surface [61].

II. 1. 2. iii) Reconstruction de la surface $(001)_{hex}$ de l'alumine α

Le phénomène de reconstruction de surface correspond quant à lui, à des variations des positions des atomes parallèlement à la surface. La maille présente à la surface ne sera donc pas exactement celle qui résulterait d'un simple clivage du volume sans réarrangement des atomes [63]. Avant de présenter le cas de la reconstruction de surface obtenue sur des

surfaces $(001)_{hex}$ de l'alumine α , nous commencerons tout d'abord par définir les notations utilisées pour décrire le phénomène de reconstruction de surface.

Notations

En notant respectivement $(\vec{a}; \vec{b})$ et $(\vec{a}_r; \vec{b}_r)$ les vecteurs de base des surfaces non reconstruite et reconstruite, la relation matricielle permettant le passage d'une base à l'autre s'écrit alors (4) :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_r \\ \vec{b}_r \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Deux cas sont alors possibles. Premièrement, les vecteurs des nouvelle et ancienne bases sont colinéaires et la nouvelle structure est simplement notée $(a_r/a \times b_r/b)$. Ce cas est illustré sur la Figure 13a où l'on peut voir une reconstruction de surface de type 2×1 . La deuxième possibilité est que la seconde base soit tournée par rapport à la première. Si la symétrie est conservée, la nouvelle structure sera notée $(a_r/a \times b_r/b)R\alpha$ où α est la valeur de l'angle de rotation entre les deux structures (Cf. Figure 13b où un exemple de reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ est présenté). Dans certains cas, il arrive aussi que la symétrie de la structure change, cela doit alors être précisé dans la notation. Par exemple, la Figure 13c montre la reconstruction d'une surface en des réseaux $P 2 \times 2$ ou $C 2 \times 2$; les lettres P et C correspondant respectivement aux symétries primitive et centrée, dans le cas d'un réseau bidimensionnel. Il est possible de remarquer que la structure $C 2 \times 2$ peut aussi être notée $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ en considérant la maille primitive plutôt que la maille multiple [63].

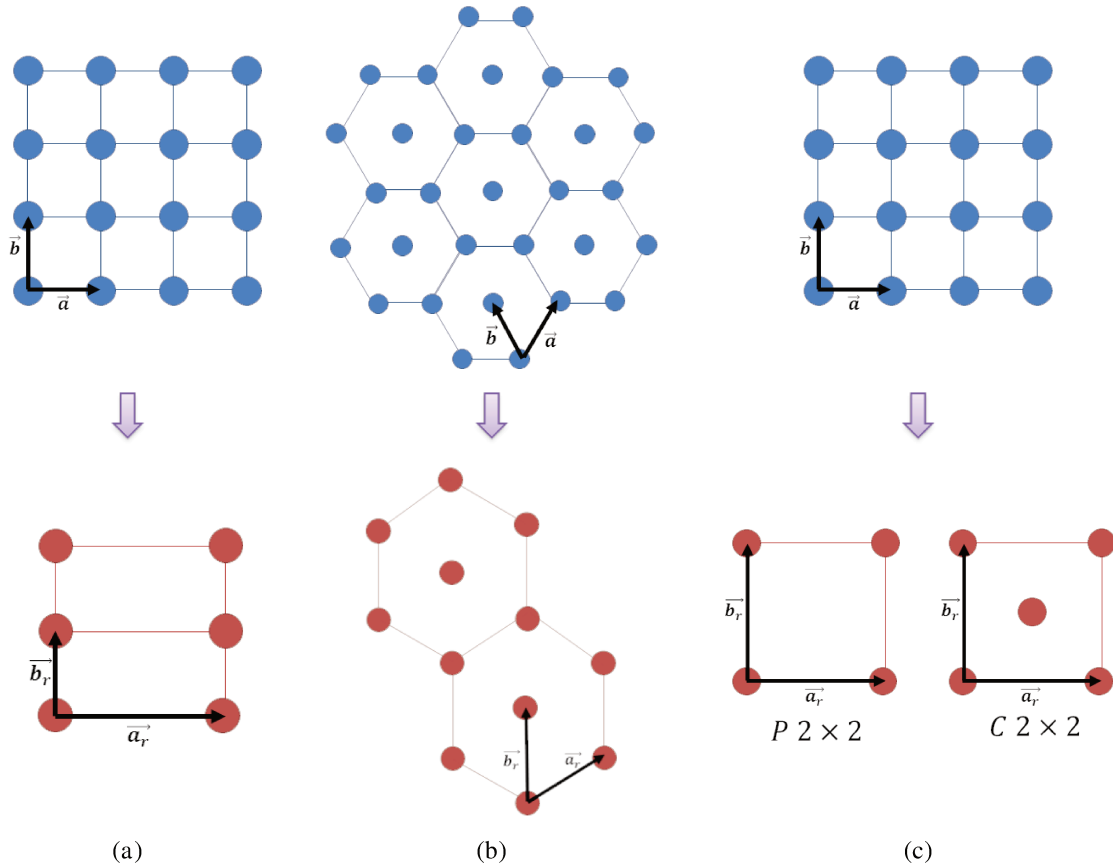


Figure 13 : (a) reconstruction de surface 2×1 d'un réseau carré, (b) reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et (c) reconstructions d'une surface $P 2 \times 2$ et $C 2 \times 2$ [63].

Cas de la surface $(001)_{hex}$ de l'alumine α

Les reconstructions de surface peuvent être observées par diffraction d'électrons lents (LEED pour Low Energy Electron Diffraction en anglais). Dans le cas des surfaces $(001)_{hex}$ de l'alumine α , une reconstruction $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ est obtenue au cours de traitements thermiques sous vide à des températures de 1250 °C [65]. Cette reconstruction est caractéristique d'une surface appauvrie en oxygène [66]. Renaud et coll. ont montré que cette reconstruction de surface est obtenue après évaporation des deux couches d'oxygène sous la surface terminée par la couche d'aluminium (Cf. paragraphe II. 1. 2. i)), conduisant donc à une surface terminée par cinq couches d'ions aluminium [67]. L'obtention de cette structure est reproductible [67]–[70] et cette surface est relativement stable à l'air [67]. En effet, sous air et à température ambiante, la surface terminée par des couches d'aluminium ne s'oxyde pas facilement. En revanche, des traitements thermiques au-dessus de 1000 °C et sous oxygène permettent de reformer la structure initiale 1×1 [57],[67].

D'autres reconstructions intermédiaires ont également pu être observées sur les surfaces $(001)_{hex}$ de l'alumine α en fonction de la température du traitement thermique, réalisé sous vide : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à 1100 °C, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ à 1150 °C et $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ à 1250 °C [70],[71].

Cas de surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans $(001)_{hex}$

Quelques études de reconstruction de surface sur des surfaces vicinales d'alumine α orientées selon les plans $(001)_{hex}$ ont été réalisées. Pham Van et coll. ont notamment montré que la reconstruction de surface a une influence sur la morphologie des marches obtenues. En effet, une surface vicinale de saphir a tout d'abord été traitée à 1400 °C sous air pendant 1 h dans le but de mettre en ordre les marches (Cf. Figure 14a). Puis ce substrat a subi un second traitement thermique, cette fois sous ultra vide, afin de provoquer le phénomène de reconstruction de surface. La température n'était pas exactement identique sur toute la surface de l'échantillon et deux zones présentant des reconstructions de surface différentes ont pu être observées par LEED. Une reconstruction $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ est présente dans la zone où la température a été la plus élevée alors qu'une reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ est obtenue dans les autres parties. Les observations par microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy, en anglais) montrent que les marches présentes dans la zone reconstruite de type $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ sont restées droites alors que dans l'autre zone les bords de marches sont devenus beaucoup moins rectilignes (Cf. Figure 14b et c). Ces auteurs ont également montré que les hauteurs de marches sont influencées par le type de reconstruction de surface : en effet, les marches présentes dans la zone $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ ont tendance à être plus hautes que celles de la seconde zone [72].

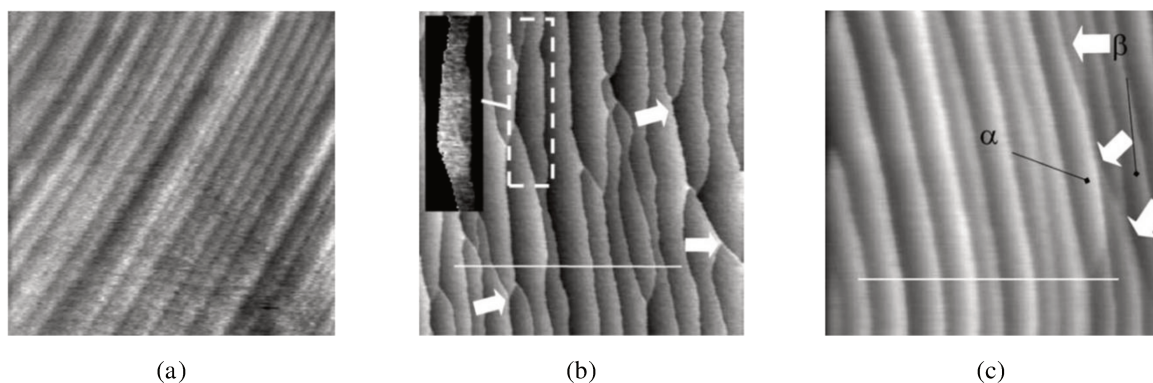


Figure 14 : images AFM d'une surface vicinale d'alumine α orientée $(001)_{hex}$ (a) non reconstruite et reconstruite avec une reconstruction de type (b) $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ et (c) $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ [72].

II. 2) Mise en ordre de surfaces vicinales de saphir

Les marches présentes sur les surfaces vicinales de saphir ont tendance à s'organiser en formant, à partir des marches élémentaires créées lors de la découpe du monocristal, des paquets de marches [73]. Différents paramètres vont pouvoir influencer la morphologie de la surface obtenue après traitement thermique. Ces paramètres peuvent être séparés en deux catégories : ceux internes, liés à la géométrie du substrat étudié, à savoir les angles de découpe (notés m_1 et m_2 , Cf. paragraphe I. 3. 1)) et ceux externes, tels que la température et la nature de l'atmosphère. L'évolution de la morphologie des surfaces vicinales $(001)_{hex}$ du saphir en fonction de ces différents paramètres, tout en s'appuyant sur les considérations cristallographiques décrites précédemment, est présentée dans les paragraphes suivants.

II. 2. 1) Paramètres liés à la géométrie de l'échantillon

Des morphologies et des évolutions différentes peuvent être observées suivant l'orientation cristallographique de la surface vicinale choisie [60],[74],[75]. Nous ne présenterons ici que le cas des surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans $(001)_{hex}$.

II. 2. 1. i) Influence de l'angle de miscut m_1

L'état de surface obtenu après traitement thermique est relié à la valeur de l'angle de miscut m_1 choisi pour la découpe du monocristal. La majorité des études, publiées dans la littérature et présentant l'influence de l'angle de miscut, ont été réalisées sur des substrats ayant des angles m_1 compris entre $0,03^\circ$ et 6° [18],[75]–[77]. Pour des conditions de traitement thermique identiques, une augmentation de l'angle de miscut entraîne une diminution de la largeur des terrasses. Par exemple, la largeur obtenue après un traitement thermique à 1200°C sous air pendant une heure est comprise entre 50 et 150 nm pour les substrats ayant un angle de miscut entre $0,3^\circ$ et 1° alors que pour les substrats avec un angle de miscut de 5° la largeur des terrasses est comprise entre 15 et 40 nm [78]. La période et la hauteur des marches étant deux paramètres reliés l'un à l'autre, cet effet est donc également visible sur la hauteur des marches obtenues. Verre et coll. ont ainsi observé expérimentalement une augmentation de la hauteur des marches suite à l'augmentation de la valeur de l'angle de miscut [77].

Les différents travaux réalisés au sein du groupe « précurseurs et nanostructures » du laboratoire SPCTS au cours des dernières années, ont mis en œuvre des surfaces vicinales de saphir dont les valeurs des angles de miscut vont jusqu'à 10° [42],[46],[47],[79], soit des angles bien plus importants que ceux rencontrés dans la littérature. Pour ces substrats, des tendances similaires aux résultats présents dans la littérature ont été obtenues concernant l'évolution de la période et de la hauteur en fonction de la valeur de l'angle de miscut m_1 .

De plus, la valeur de l'angle de miscut m_1 semble avoir une influence sur les phénomènes de diffusion et sur le facteur limitant la cinétique du processus de croissance des marches. Des mesures d'énergie d'activation (Cf. Tableau 3) ont permis de montrer que pour une valeur d'angle de miscut de 1° , une diffusion de lacunes d'aluminium en volume se produit [73]. Pour des angles de miscut de 5° et 10° , l'énergie d'activation correspond plutôt à la diffusion d'oxygène sur la surface. Il a également été montré que, pour un angle de miscut de 1° , les marches sont très larges et peu hautes alors que pour des angles de miscut plus grands de 5° et 10° , la hauteur des marches est importante et la largeur est plus faible (Cf. Tableau 3). Ces observations ont permis de conclure que l'étape limitante de la croissance des marches n'est pas la même dans les deux cas. Lorsque l'angle de miscut est faible (1°) la diffusion des atomes sur la surface limiterait la croissance des marches alors que pour des angles de miscut plus importants (5° et 10°) il semblerait que le facteur limitant soit le franchissement de la hauteur des marches [80].

Angle de miscut ($^\circ$)	1	5	10
Energie d'activation (eV)	2,1	0,92	0,71
Période Λ (nm)	180	110	80
Hauteur h (nm)	1,5	2,3	4

Tableau 3 : *énergies d'activation*, périodes et hauteurs mesurées à partir de l'analyse d'images AFM de surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans $(001)_{hex}$ et traitées à 1250°C pendant 32 h sous air [80].

II. 2. 1. ii) Influence de l'angle d'azimut m_2

Le plan obtenu par projection du groupe d'espace $R\bar{3}c$ selon la direction $[001]_{hex}$ appartient au groupe plan $p6mm$ (groupe plan n°17) [54]. De ce fait, les plans $(00l)_{hex}$ du saphir présentent donc une symétrie d'ordre 6 autour de l'axe \vec{c}_{hex} et les directions cristallographiques contenues dans ces plans peuvent être séparées en deux types de directions : les directions équivalentes à la direction $[110]_{hex}$ et celles équivalentes à

$[210]_{hex}$. Ces deux situations correspondent à un écart angulaire de 30° autour de l'axe \vec{c}_{hex} . La Figure 15 représente schématiquement l'ensemble des différentes directions cristallographiques dans chacun de ces deux cas.

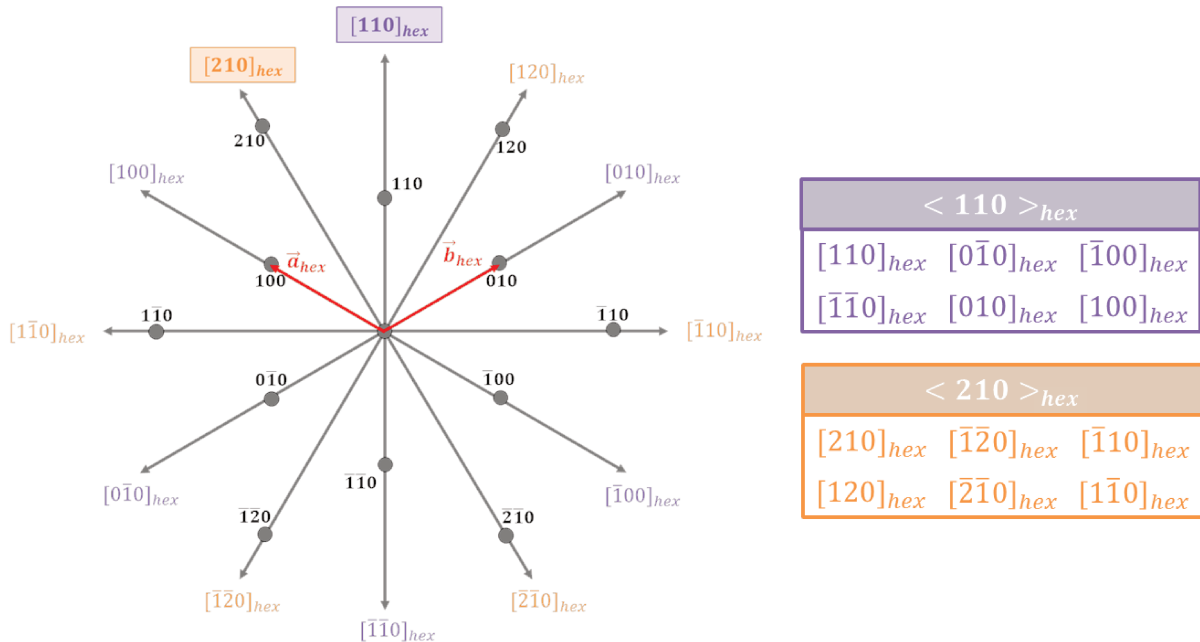


Figure 15 : schéma des directions cristallographiques contenues dans les plans $(00l)_{hex}$ de l'alumine α et récapitulatif des deux cas non équivalents pour les directions des bords de marches.

La découpe du monocristal selon un plan désorienté par rapport à un plan cristallographique peut se faire suivant n'importe quelle direction cristallographique initialement contenue dans ce plan. Concernant les surfaces vicinales orientées selon les plans $(001)_{hex}$ du saphir et d'après la structure cristallographique de ces plans, deux types de surfaces distinctes peuvent donc être obtenus. Ainsi, pour une valeur nulle de l'angle d'azimut m_2 , les bords de marches seront soit alignés sur une direction $< 110 >_{hex}$ soit sur une direction $< 210 >_{hex}$. Dans le cas où l'angle d'azimut m_2 est non nul, la direction moyenne des bords de marches sera alors au voisinage de l'une ou l'autre de ces deux directions.

Considérons tout d'abord le cas où la direction moyenne des bords de marches est parfaitement alignée sur une direction cristallographique particulière ; cela revient donc à dire que l'angle d'azimut m_2 est nul. D'après la littérature, certains auteurs utilisent des surfaces vicinales d'alumine α orientées selon les plans $(001)_{hex}$ avec des bords de marches alignés sur une direction $< 110 >_{hex}$ [78],[81] alors que d'autres études sont réalisées sur des

surfaces où les bords de marches sont alignés sur une direction $\langle 210 \rangle_{hex}$ [19],[53],[76]–[78],[81]–[84].

Bien que ces deux types de découpe, qui conduisent à des surfaces présentant des marches rectilignes [19], coexistent dans la littérature, il ne semble pas y avoir d'études dont l'objectif serait de comparer ces deux cas l'un par rapport à l'autre. Shen et coll. ont cependant utilisé des surfaces vicinales d'alumine α (001) $_{hex}$ comme substrats pour déposer des films de GaN par MBE et par MOCVD (pour Metalorganic Chemical Vapor Deposition en anglais). Ils ont alors constaté que pour une même technique de dépôt sur une surface vicinale présentant un angle de miscut m_1 donné, des films différents sont obtenus lorsque les bords de marches sont alignés sur la direction $[110]_{hex}$ ou sur la direction $[210]_{hex}$ (Figure 16) [81].

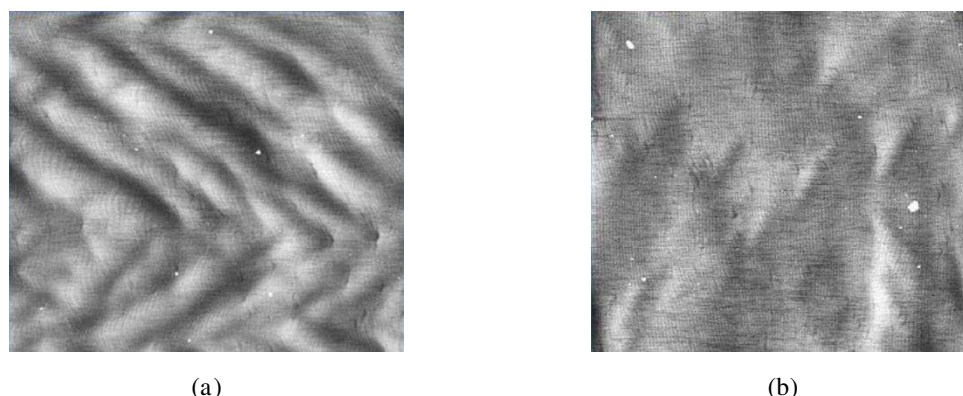


Figure 16 : images AFM de films de GaN déposés sur une surface vicinale d'alumine α avec un angle de miscut m_1 de $0,5^\circ$ et des bords de marches orientés selon (a) $[110]_{hex}$ et (b) $[210]_{hex}$ [81].

L'influence de la désorientation de la direction moyenne des bords de marches par rapport à une direction cristallographique particulière, c'est-à-dire le cas où l'angle d'azimut m_2 est non nul, a été beaucoup moins étudiée. Kurnosikov et coll. ont travaillé sur des surfaces vicinales de saphir (001) $_{hex}$ ayant un angle de miscut m_1 variant de $0,5^\circ$ à 4° avec une désorientation des bords de marches m_2 , comprise entre 0° et 30° et mesurée par rapport à la direction $[210]_{hex}$ [19]. Le cas $m_2 = 0^\circ$ a déjà été traité dans le paragraphe précédent ; nous nous intéresserons donc ici aux résultats pour lesquels $m_2 > 0^\circ$. Ces auteurs ont pu observer une fluctuation des directions des bords de marches. Dans ce cas une modification de la direction du bord de marches sur une portion de la marche est obtenue. Les bords de marches deviennent alors parallèles alternativement à certaines des directions $\langle 210 \rangle_{hex}$ et $\langle 110 \rangle_{hex}$ du saphir ; comme nous l'avons déjà mentionné ces directions sont non

équivalentes et forment un angle de 30° modulo 60° entre elles. Ils ont également remarqué que ce phénomène est observé plus rapidement dans le cas de l'échantillon découpé avec un angle de miscut m_1 de $0,5^\circ$ que pour les autres.

Deux types de morphologies de surface ont pu être observés, par ces mêmes auteurs, suivant les valeurs des deux angles de découpe des substrats traités thermiquement. Tout d'abord, lorsque de faibles valeurs d'angle de miscut m_1 sont associées à des désorientations m_2 supérieures à 10° , il semble que le changement de direction des bords de marches ne se produit que localement (sur 20 % de la surface pour une durée de 8 h) et lorsque la hauteur des marches atteint une valeur seuil d'environ 3,2 à 3,4 nm (Cf. Figure 17a). Au contraire, pour des substrats ayant des angles de miscut m_1 supérieurs à 1° et des angles d'azimut m_2 inférieurs à 10° , le changement de direction se retrouve sur toute la surface et se produit pour des hauteurs de marches d'environ 2,2 nm (Cf. Figure 17b). Dans ce cas, il a également été observé que plus la hauteur des marches est grande plus la dimension des zigzags semble être importante [19].

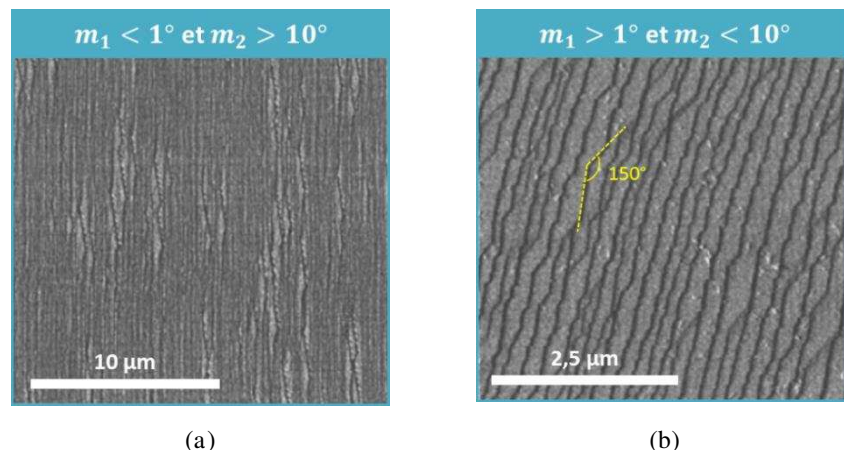


Figure 17 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α avec des fluctuations des directions des bords de marches (a) localement et (b) homogène [19].

II. 2. 2) Paramètres externes liés au traitement thermique

II. 2. 2. i) Influence de la température et de la durée du traitement thermique

De nombreuses études ont été réalisées sur des surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans $(001)_{hex}$ afin de déterminer l'influence de la température [60],[73],[76]–[78],[84] et de la durée [19],[60],[76],[83],[84] du traitement thermique sur la morphologie de

surface ainsi obtenue après mise en ordre des marches. Ces différentes études ont été menées sur des substrats ayant des angles de miscut m_1 allant jusqu'à 6° et ont été traités dans des gammes de températures allant de 980°C à 1600°C pour des durées comprises entre 30 min et 200 h. Des tendances similaires sont observées par ces différents auteurs. En effet, pour une géométrie du substrat donnée, c'est-à-dire des angles de découpes m_1 et m_2 fixés, et pour une durée de traitement thermique donnée, plus la température est importante plus la largeur et la hauteur des marches seront grandes. De la même façon, pour une géométrie donnée et une température donnée, la largeur et la hauteur des marches augmentent continuellement avec la durée de traitement thermique et il semblerait que l'on ne tende pas vers une situation particulière qui correspondrait à des valeurs spécifiques.

Les études menées par le groupe « précurseurs et nanostructures » au sein du SPCTS concernent des substrats ayant des angles de miscut m_1 plus importants que ceux issus de la littérature. L'évolution de la largeur et de la hauteur des marches en fonction des paramètres de traitement thermique a été mesurée à partir de l'analyse d'images AFM des substrats correspondants. Il a ainsi été observé que, dans le cas des substrats ayant des angles de miscut m_1 de 10° , la largeur et la hauteur suivent les mêmes tendances que celles observées sur des substrats ayant des angles de miscut plus faibles. Les résultats présentés sur la Figure 18 montrent bien que pour une température donnée, la période et la hauteur augmentent avec la durée de traitement thermique et que pour une durée donnée, plus la température est importante plus la hauteur et la largeur des marches sont grandes [80].

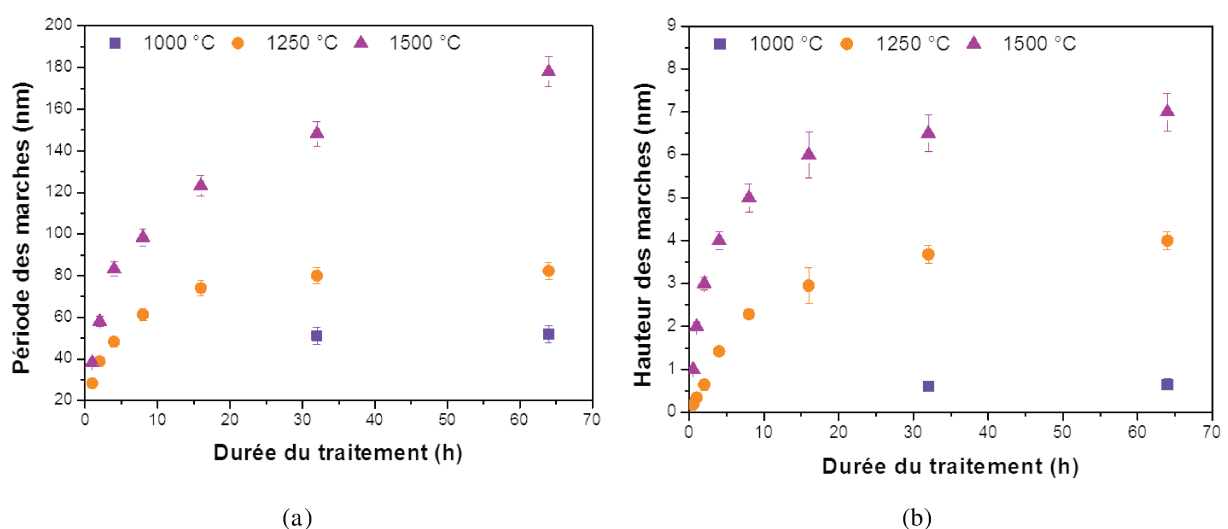


Figure 18 : évolution de (a) la période et (b) la hauteur des marches mesurées par AFM en fonction de la durée de traitement thermique pour différentes températures dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut de 10° [80].

II. 2. 2. ii) Influence de l'atmosphère du traitement thermique

Le phénomène de mise en ordre des marches est également influencé par l'atmosphère de traitement thermique et a été étudié par plusieurs auteurs [60],[80],[83]. Un exemple est présenté sur la Figure 19 qui montre les images AFM de deux substrats de saphir, ayant un angle de miscut m_1 inférieur à $0,3^\circ$ avec des bords de marches le long de la direction $[1\bar{1}0]_{hex}$, après un traitement thermique à 1300°C mais sous des atmosphères différentes : un traitement a été réalisé sous air (Cf. Figure 19a) et pour l'autre une atmosphère saturée en oxygène a été utilisée (Cf. Figure 19b). Les deux surfaces présentent une morphologie finale similaire mais il faut cependant remarquer que sous oxygène seulement 11 h ont été nécessaires pour obtenir cet état de surface alors que sous air il a fallu 20 h [83]. Ces résultats illustrent donc bien que lorsque le traitement thermique est réalisé sous une atmosphère saturée en oxygène, la cinétique de la réorganisation des marches est plus rapide et ce, quelle que soit l'orientation cristallographique de la surface du saphir [60].

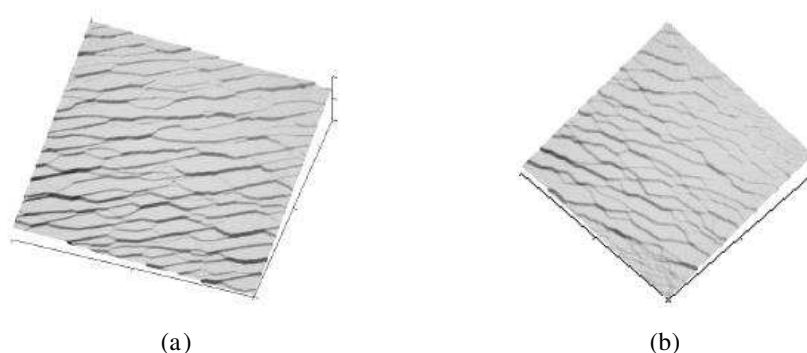


Figure 19 : surfaces d'alumine $\alpha(001)_{hex}$ obtenues après un traitement thermique à 1300°C pendant (a) 20 h sous air et (b) 11 h sous oxygène [83].

Concernant les surfaces vicinales de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° , des études ont également été menées au sein de notre laboratoire afin de connaître l'influence de la nature de l'atmosphère de traitement thermique [80]. Ainsi, la Figure 20 montre l'évolution de la période des marches en fonction de la durée de traitement thermique et ce, sous deux atmosphères différentes : sous air et sous argon. Sous argon, il n'y a quasiment pas d'évolution de la période des marches : même après 64 h de traitement thermique la valeur de la période n'a quasiment pas changé. Alors que dans le cas du traitement thermique sous air, la période est de 15 nm après une durée de 30 min et de 80 nm après 32 h. Lorsqu'il est réalisé sous une atmosphère d'argon, le phénomène de mise en paquets de marches est donc très fortement ralenti. Ces observations montrent que la présence (ou l'absence) d'oxygène

dans l'atmosphère de traitement thermique joue un rôle capital sur la largeur des marches obtenues après traitement thermique. La cinétique est favorisée par la présence d'oxygène dans l'atmosphère alors qu'elle semble être bloquée par l'absence d'oxygène [80].

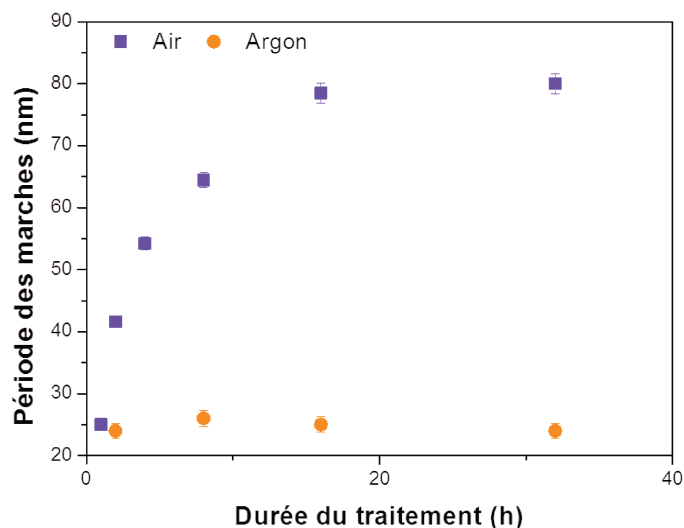


Figure 20 : évolution de la période des marches en fonction de la durée de traitement thermique pour des surfaces vicinales de saphir $(001)_{hex}$ avec un angle de miscut m_1 de 10° traités à 1250°C sous air et sous argon [80].

II. 2. 3) Organisation bidimensionnelle

L'étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de saphir, réalisée au SPCTS [80], a également conduit à l'observation d'une morphologie particulière de la surface obtenue dans certaines conditions expérimentales. En effet, plusieurs surfaces vicinales, présentant un angle de miscut m_1 de 10° , ont été traitées à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pure (avec $P(\text{O}_2) = 1$ bar et un débit de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pour des durées croissantes. Les observations, réalisées par AFM (Cf. Figure 21), présentent l'évolution de la surface en fonction de la durée de traitement thermique. Ces images montrent que la morphologie avec des marches rectilignes organisées périodiquement dans une direction est effectivement obtenue jusqu'à 8 h de traitement thermique. Ensuite, à partir de 9 h, une seconde direction commence à apparaître pour progressivement créer une structure présentant une organisation dans deux directions. Cette structure bidimensionnelle recouvre toute la surface à partir de 16 h de traitement thermique. Sur ces surfaces, des périodes différentes peuvent alors être mesurées dans deux directions. Ces observations ont aussi pu être réalisées pour des durées de traitement thermique plus longues, comme c'est le cas ici pour 32 h et 48 h. A notre

connaissance, ce type de morphologie de surface n'avait jamais été observé auparavant sur des surfaces vicinales de saphir.

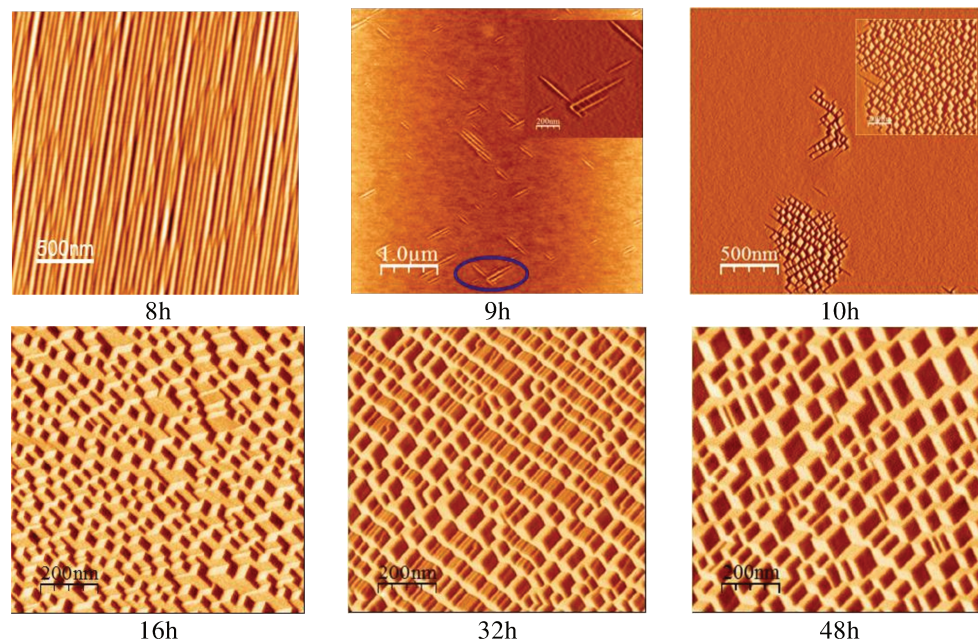


Figure 21 : images AFM (topographiques pour 8 h et 9 h et dérivées pour les autres durées) montrant l'apparition du réseau bidimensionnel sur la surface vicinale de saphir $(001)_{hex}$ avec un angle de miscut m_1 de 10° traités à 1250°C sous oxygène [80].

II. 2. 4) Conclusions sur la mise en ordre des surfaces vicinales de saphir

Concernant les paramètres liés à la géométrie de l'échantillon, pour des conditions de traitement thermique identiques, une augmentation de l'angle de miscut m_1 entraîne une diminution de la période et une augmentation de la hauteur des marches. La valeur de l'angle m_1 a également une influence sur les cinétiques des processus de mise en ordre des marches. La direction moyenne des bords de marches peut être soit parfaitement parallèle à une direction cristallographique donnée soit au voisinage de l'une de ces directions. Ces deux situations correspondent respectivement à une valeur nulle et non nulle de l'angle d'azimut m_2 . Dans le cas où l'angle m_2 est non nul, les bords de marches sont crantés et une augmentation de la valeur de cette désorientation conduit à une augmentation de la hauteur des marches.

Concernant les paramètres liés au traitement thermique, il a été montré que, pour une géométrie du substrat donnée, une augmentation de la température ou de la durée de traitement thermique entraînait à la fois une augmentation de la période et de la hauteur des

marches présentes sur la surface. De plus, la présence d'oxygène dans l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique semble jouer un rôle capital sur la cinétique de mise en ordre des marches. En effet, dans le cas où le traitement thermique se fait sous une atmosphère dépourvue d'oxygène aucune évolution de la période des marches n'est observée, pas même après 64 h de traitement thermique. Enfin, une morphologie particulière a pu être obtenue dans certaines conditions de traitement thermique. En effet, au bout d'un certain temps la surface, présentant initialement des marches rectilignes périodiques, devient totalement recouverte par un réseau bidimensionnel de marches.

L'un des objectifs des travaux présentés ici sera donc d'approfondir l'étude du réseau bidimensionnel afin d'en déterminer la forme, les dimensions et l'organisation et ce, à partir de l'interprétation de données obtenues par des techniques de diffusion des rayons X que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre.

III. Caractérisation des surfaces par diffusion de rayons X

De nombreuses techniques expérimentales permettent d'étudier les surfaces. Certaines sont uniquement dédiées à ce type d'études, telle que par exemple la microscopie en champ proche, alors que d'autres sont dérivées de méthodes de caractérisation volumiques [85]. Les techniques utilisées au cours de ces travaux, à savoir la diffraction de surface (GIXD pour Grazing-Incidence X-ray Diffraction en anglais) et la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS pour Grazing-Incidence Small-Angle X-rays Scattering en anglais), font partie de cette seconde catégorie. Les paragraphes suivants présentent tout d'abord la géométrie utilisée pour les études de surfaces pour des techniques basées sur la diffusion des rayons X, puis le principe de ces deux méthodes de caractérisation.

III. 1) Des rayons X pour étudier les surfaces

III. 1. 1) Indice de réfraction

L'interaction d'une onde avec la matière est décrite, à l'échelle macroscopique, par l'indice optique du matériau considéré. Dans le domaine des rayons X, c'est-à-dire pour des

longueurs d'onde comprises entre 0,01 et 10 nm, ce qui équivaut à des énergies comprises entre 0,1 et 100 keV, l'indice de réfraction d'un matériau s'écrit sous la forme d'un nombre complexe (5) :

$$n = 1 - \delta - i\beta. \quad (5)$$

Les paramètres δ et β traduisent respectivement la dispersion et l'absorption du faisceau incident de rayons X par le matériau étudié. Les valeurs de ces deux paramètres dépendent du matériau irradié ainsi que de la longueur d'onde utilisée. En effet, le paramètre β , donné par la formule (6), est proportionnel au coefficient d'absorption linéaire μ du matériau et à la longueur d'onde λ du faisceau incident. Le paramètre δ , quant à lui, peut être calculé grâce à la relation (7) valable si la masse volumique ρ est exprimée en g.cm^{-3} et la longueur d'onde λ en nm [86].

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{2\pi} \quad (6)$$

$$\delta \simeq 1,3 \times 10^{-4} \rho \lambda^2 \quad (7)$$

III. 1. 2) Angle critique

Dans le domaine des rayons X, les ordres de grandeurs des paramètres δ et β sont respectivement de 10^{-5} et de 10^{-6} [87]. L'indice de réfraction (5) d'un matériau donné est donc toujours légèrement inférieur à l'unité lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X. De ce fait, lorsqu'une onde passe de l'air au matériau considéré, le faisceau est légèrement réfracté et est dévié vers l'interface (Cf. Figure 22a). Plus l'angle d'incidence est faible, plus l'onde réfléchie va se propager parallèlement à l'interface. Il existe une valeur particulière d'angle d'incidence pour laquelle le faisceau incident sera totalement réfléchi par le matériau. Cet angle, généralement noté α_c , est appelé « angle critique » ou « angle de réflexion totale ». Lorsqu'un matériau est irradié par un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence α inférieur à α_c , l'onde sera alors fortement réfléchie et le faisceau transmis se déplacera quasiment parallèlement à l'interface (Cf. Figure 22b). La valeur de l'angle critique dépend, d'après la relation (8), à la fois du matériau étudié et de l'énergie du faisceau utilisé. L'angle critique peut être déterminé expérimentalement grâce à une mesure par réflectométrie X [88].

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \simeq 1,6 \times 10^{-2} \sqrt{\rho \lambda^2} \quad (8)$$

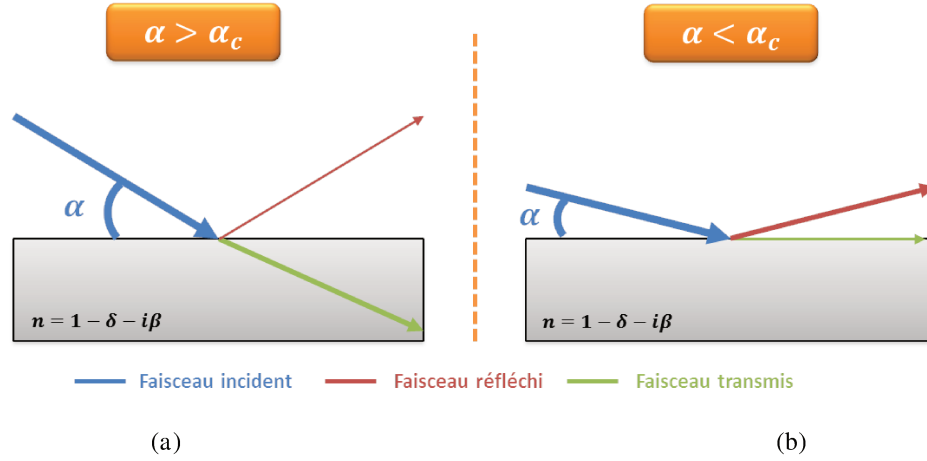


Figure 22 : représentations schématiques de la propagation d'un faisceau de rayons X dans le cas où l'angle d'incidence α est (a) supérieur et (b) inférieur à l'angle critique α_c du matériau considéré.

III. 1. 3) Incidence rasante

Une atténuation de l'intensité du rayonnement est observée au cours de sa propagation dans un matériau. Une grandeur caractéristique, appelée « longueur de pénétration » et notée L_p , peut être définie pour traduire la facilité d'un faisceau de rayons X, d'une longueur d'onde λ , à pénétrer dans un matériau donné sous une incidence α fixée. Dans le cas d'une atténuation de l'intensité d'un facteur $1/e$ par rapport à sa valeur initiale, la longueur de pénétration est donnée par la relation (9).

$$L_p = \frac{\lambda \sqrt{2}}{4\pi} \left[\sqrt{(\alpha^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \alpha^2 + 2\delta \right]^{-1/2} \quad (9)$$

La Figure 23a représente l'évolution de la longueur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence dans le cas de l'alumine α irradiée par un faisceau de rayons X à une longueur d'onde $\lambda = 0,15496 \text{ nm}$ soit une énergie $E = 8 \text{ keV}$, qui est l'énergie utilisée lors des différentes campagnes d'expériences GISAXS et GIXD menées au cours de ces travaux. Les deux cas concernant la valeur de l'angle d'incidence α par rapport à la valeur de l'angle critique α_c , présentés dans le paragraphe précédent, se retrouvent très nettement sur le graphique présenté sur la Figure 23a. La valeur de l'angle critique α_c correspond à la variation brutale observée sur la valeur de la longueur de pénétration. L'évolution de la longueur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence est présentée sur la Figure 23b pour différentes valeurs de l'énergie du faisceau de rayons X, irradiant à nouveau une surface

d'alumine α . Ces différentes courbes illustrent que la valeur de l'angle critique α_c diminue quand l'énergie du rayonnement augmente.

De ce fait, les études de surface se font donc généralement sous incidence rasante, c'est-à-dire en choisissant un angle d'incidence faible et généralement proche de l'angle de réflexion totale du matériau à la longueur d'onde utilisée afin de ne sonder que les premières couches atomiques du cristal. De plus, dans ce cas-là, le faisceau réfléchi par la surface est donc très intense et sera considéré comme un faisceau primaire qui pourra être diffusé par les hétérogénéités présentes à la surface [89].

Du fait des petites quantités de matière caractérisées, il faut tout de même préciser qu'un rayonnement intense est généralement nécessaire pour que le rapport signal sur bruit soit raisonnable dans le cas de l'étude de la surface, rendant l'utilisation d'une source synchrotron fortement souhaitable. Il est aussi à noter que le goniomètre doit être adapté pour l'incidence rasante et que l'échantillon doit avoir une planéité et une taille suffisantes.

Nous décrirons dans les paragraphes suivants le principe de la diffraction de surface et de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante qui ont été utilisées au cours de ces travaux ; les détails expérimentaux concernant les montages utilisés seront, quant à eux, présentés dans le second chapitre.

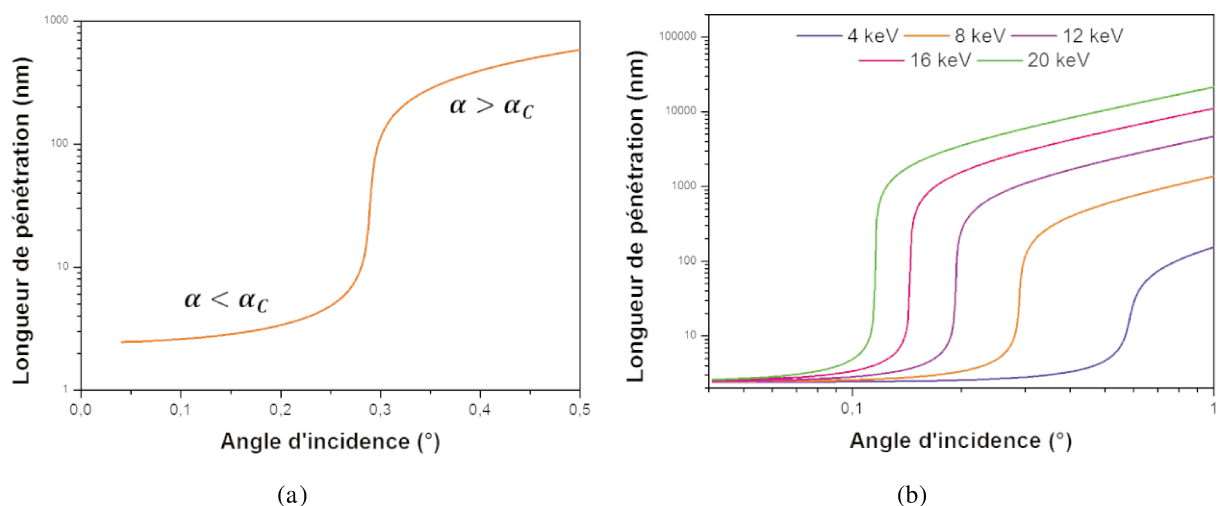


Figure 23 : évolution de la *longueur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence* dans le cas de l'alumine α irradiée par un faisceau de rayons X (a) à une énergie de 8 keV et (b) à différentes énergies. Valeurs extraites à partir de [90].

III. 2) Diffraction de surface

III. 2. 1) Cas de la diffraction par un cristal

Rappelons tout d'abord le cas de la diffraction de rayons X pour un cristal infini, c'est-à-dire un cristal dans lequel la maille élémentaire se répète dans les trois directions de l'espace [91]. Dans ce cas, l'intensité de l'onde diffusée par l'ensemble du cristal s'exprime, en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ où \vec{k}_i et \vec{k}_f sont respectivement les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffractée, de la façon suivante (10) :

$$I(\vec{q}) = I_e |F(\vec{q})|^2 |L(\vec{q})|^2 \quad (10)$$

L'intensité diffusée par une particule chargée (ici un électron) est donnée par la formule de Thomson (11) où I_0 est l'intensité du rayonnement incident utilisé pour irradier le matériau et $r_e = 2,82 \times 10^{-15} \text{ m}$ est le rayon électrocinétique de l'électron.

$$I_e = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos(2\theta)}{2} \right) \quad (11)$$

Le terme $F(\vec{q})$, quant à lui, correspond au facteur de structure. Il permet de prendre en compte la structure de la maille de la phase considérée et dépend donc de la nature des atomes présents dans cette maille ainsi que de leur position. Le facteur de structure a pour expression (12) où $f(\vec{r})$ est le facteur de diffusion atomique et \vec{r} est le vecteur position des atomes dans la maille.

$$F(\vec{q}) = \iiint_{\text{maille}} f(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (12)$$

Enfin, le dernier terme, $L(\vec{q})$, décrit l'arrangement tridimensionnel des mailles dans le cristal et est appelé facteur de forme. Il s'exprime de la façon suivante (13) où \vec{R} est le vecteur position de chacune des mailles dans le cristal.

$$L(\vec{q}) = \sum_X \sum_Y \sum_Z \exp(-2i\pi\vec{q} \cdot \vec{R}) \quad (13)$$

III. 2. 2) Cas de la diffraction par une surface

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la profondeur de pénétration des rayons X dans un matériau dépend de l'angle d'incidence sous lequel il est irradié. L'incidence rasante est donc choisie pour les études de surface afin que les signaux collectés ne proviennent que des premières couches atomiques du cristal. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à une surface, il n'est alors plus possible de considérer l'empilement de mailles élémentaires comme étant tridimensionnellement infini. Le cristal est limité dans une direction de l'espace et ce caractère semi-infini va alors avoir une influence sur les signaux de diffraction obtenus. En effet, cette discontinuité selon la normale à la surface, dans l'espace direct, entraîne un allongement infini du nœud dans l'espace réciproque qui est orienté selon la direction considérée. De ce fait, dans le cas de la diffraction par une surface cristalline, des distributions continues de l'intensité, formant des tiges de diffusion perpendiculaires à la surface, sont visibles. Ces tiges sont appelées « tiges de troncatures » (notées CTR pour Crystal Truncation Rods en anglais) [92].

Plusieurs contraintes expérimentales doivent être satisfaites pour réaliser ce type d'étude. En effet, les faisceaux de rayons X doivent être le plus focalisés possible et avoir une intensité importante puisque le pic de Bragg est environ 10^5 fois plus intense que les tiges de troncatures [92]. Bien que certaines études sont réalisées sur des montages de laboratoire, des sources de rayons X telles que les sources synchrotrons facilitent l'observation de ce phénomène. De plus, dans tous les cas, le montage utilisé doit pouvoir permettre l'utilisation de la géométrie d'incidence rasante, afin d'étudier la surface de l'échantillon et non le volume.

III. 3) Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante

Les analyses réalisées par diffusion centrale des rayons X (DCRX en français ou SAXS pour Small-Angle X-rays Scattering en anglais) permettent de quantifier les fluctuations locales de densité électronique à l'échelle nanométrique au sein d'un matériau [93]. Les études par SAXS sont généralement faites en transmission ; dans le cas d'étude de la surface cette géométrie n'est pas adaptée. En effet, la quantité d'objets rencontrés par le

faisceau de rayons X incident étant petite, le signal de diffusion ainsi obtenu est faible. Afin d'améliorer la sensibilité à la surface, l'innovation proposée par Levine en 1989 [94] a été de se placer dans une géométrie en réflexion sous incidence rasante. C'est cette technique d'analyse, tout naturellement appelée diffusion centrale de rayons X sous incidence rasante (DCRX-IR ou GISAXS), que nous allons décrire ici.

III. 3. 1) Principe et géométrie de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante

Le principe de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante consiste donc à irradier la surface d'un échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique sous un angle d'incidence α_i faible. La valeur de cet angle d'incidence est choisie proche de celle de l'angle critique α_c du matériau considéré afin que le faisceau réfléchi se propage à la surface de l'échantillon. Celui-ci sera considéré comme un faisceau primaire et la façon dont il sera diffusé dépendra alors de la morphologie des inhomogénéités présentes à la surface de l'échantillon ainsi que de leur organisation spatiale.

Le positionnement d'un détecteur linéaire, parallèle à la surface de l'échantillon permet de remonter à des informations telles que les dimensions des objets, à leur forme et à leur organisation. Cependant dans ce cas, les informations obtenues ne sont valables que dans le plan de la surface. Si l'on veut des informations en dehors du plan, comme par exemple pour déterminer les hauteurs des objets, il faudra alors décaler verticalement le détecteur et enregistrer une série de clichés GISAXS à différentes positions [95]. Les détecteurs bidimensionnels permettent de collecter directement des clichés GISAXS bidimensionnels contenant donc à la fois les informations dans le plan et hors du plan de la surface de l'échantillon et sont donc largement utilisés maintenant pour l'enregistrement de données GISAXS. Dans ce cas, le détecteur est placé perpendiculairement à la fois à la surface de l'échantillon et à la direction du faisceau de rayons X incident. Quelle que soit la méthode utilisée pour sa détection, le signal de diffusion évolue en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} qui peut alors être décomposé selon les trois directions de l'espace réciproque (Cf. Figure 24) avec :

- la composante q_z , qui est orthogonale à la surface diffusante,

- la composante q_x qui correspond à la projection du faisceau incident sur l'échantillon et
- la composante q_y qui est choisie de façon à constituer avec les deux autres un trièdre direct.

Les mesures de GISAXS sont donc des cartographies bidimensionnelles du réseau réciproque dans le plan $(q_y; q_z)$ autour de l'origine de ce réseau obtenues à partir de la mesure de l'intensité diffusée en chacun des points du détecteur, repérés par les angles $2\theta_f$ et α_f (Cf. Figure 24). Les composantes du vecteur de diffusion \vec{q} sont liées à ces deux angles et à l'angle d'incidence α_i grâce aux équations suivantes (14) où \vec{k}_i et \vec{k}_f sont respectivement les vecteurs d'onde des ondes incidente et émergente :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \begin{cases} q_x = k_0 [\cos(2\theta_f) \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)] \\ q_y = k_0 [\sin(2\theta_f) \cos(\alpha_f)] \\ q_z = k_0 [\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)] \end{cases} \quad \text{avec } k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (14)$$

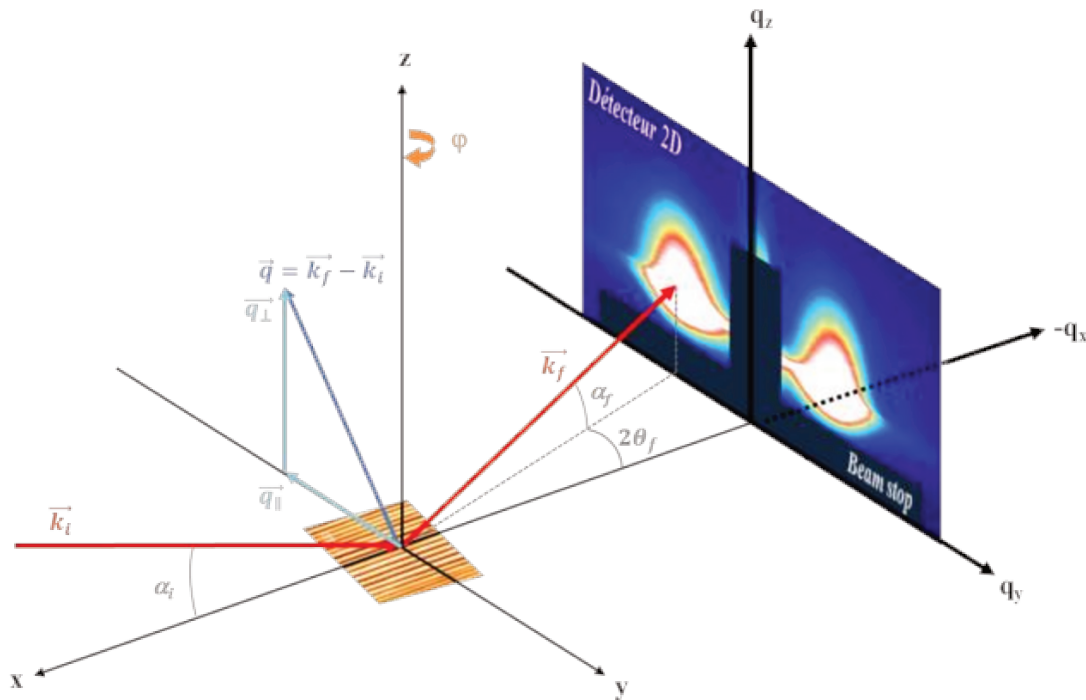


Figure 24 : schéma de principe de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) en utilisant un détecteur bidimensionnel pour collecter l'intensité diffusée.

Un puits (beam stop) est placé avant le détecteur pour arrêter la portion du faisceau incident qui n'est pas arrêtée par l'échantillon ainsi que les faisceaux réfléchis par la surface avant qu'ils n'arrivent sur le détecteur afin de ne pas le saturer et de ne pas masquer le signal

de diffusion qui a une intensité beaucoup plus faible que celle de ces deux faisceaux. La position du faisceau incident doit tout de même être repérée car elle est nécessaire à l'analyse des données GISAXS par simulation. Elle est donc déterminée sans puits en utilisant un faisceau incident rendu beaucoup moins intense par l'utilisation de filtres pour ne pas endommager le détecteur.

III. 3. 2) Analyse qualitative de données enregistrées par GISAXS

L'analyse qualitative des données expérimentales de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante donne accès à différentes informations concernant le système étudié et permet notamment de déterminer des distances dans des systèmes constitués d'assemblées d'objets ordonnés ainsi que la forme des objets qui diffusent ; des exemples d'études sont présentés dans les paragraphes suivants.

III. 3. 2. i) Mesure de distances dans des systèmes ordonnés

Des études de diffusion centrale sous incidence rasante ont été réalisées sur des îlots d'or déposés sur des surfaces de silicium [96]. Le signal de diffusion enregistré est présenté sur la Figure 25a. Les interférences constructives entre les ondes diffusées par les îlots présents à la surface de l'échantillon sont à l'origine des deux tiges de diffusion visibles sur le cliché GISAXS. Une coupe horizontale, représentant l'évolution de l'intensité en fonction de la composante q_y du vecteur de diffusion et ce, pour une valeur q_z donnée, peut être réalisée à partir du cliché de diffusion expérimental. Une telle coupe est présentée sur la Figure 25b. La mesure de la position du maximum d'intensité nous renseigne sur la distance entre les îlots. En effet, cette distance est inversement proportionnelle à la valeur de la position du maximum d'intensité : plus les tiges de diffusion sont proches l'une de l'autre, plus la distance entre les îlots est grande. Ici, la valeur mesurée de la position du maximum d'intensité est de $0,612 \text{ nm}^{-1}$ ce qui correspond à une distance de $10,2 \pm 0,5 \text{ nm}$. De la même façon, la hauteur des îlots peut être déduite à partir de la réalisation d'une coupe verticale (évolution de l'intensité en fonction de la composante q_z du vecteur de diffusion et ce, pour une valeur q_y donnée), reportée sur la Figure 25c.

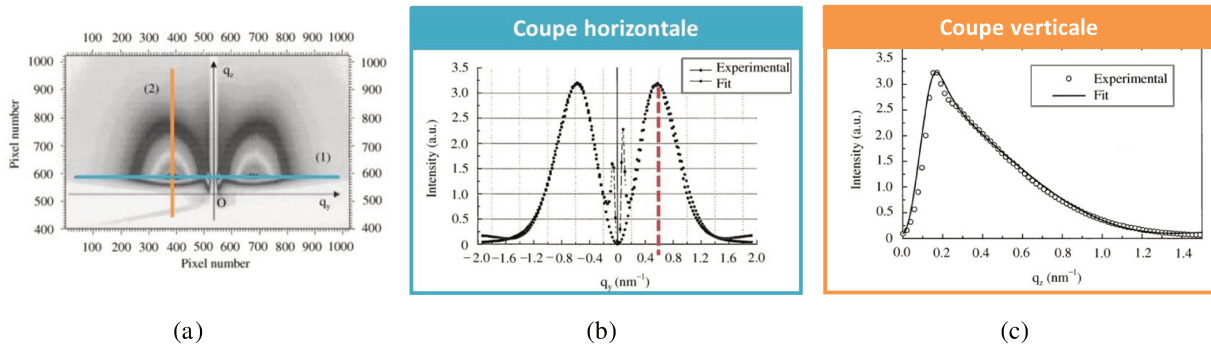


Figure 25 : (a) cliché GISAXS et coupes (b) horizontale et (c) verticale obtenus pour des îlots d'or déposés sur une surface de silicium [96].

III. 3. 2. ii) Détermination de la forme des objets

Pour un système donné, à cause de la forme des objets diffuseurs, des distributions d'intensité diffusée différentes peuvent être mesurées selon l'orientation de ces objets par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident. En effet, dans le cas d'objets présentant une forme isotrope dans le plan de la surface de l'échantillon, quelle que soit l'orientation de ces objets par rapport à la direction du faisceau incident, le signal de diffusion sera toujours le même. La détermination de la morphologie de telles surfaces peut donc se faire à partir de l'acquisition d'un seul cliché de diffusion ($q_y; q_z$) expérimental. Cependant, pour des objets ayant des formes anisotropes, il est nécessaire d'enregistrer le signal de diffusion pour différentes positions des objets par rapport à la direction du faisceau incident [97],[98]–[100]. En principe, il suffit alors de faire tourner l'échantillon autour de la normale à sa surface et de suivre l'évolution du signal de diffusion en fonction de l'angle d'azimut noté φ sur la Figure 24. A partir de cette série de clichés ($q_y; q_z$) il sera alors possible de reconstruire la distribution d'intensité proche de l'origine du réseau réciproque, à une hauteur q_z donnée, en construisant une carte bidimensionnelle dans le plan ($q_x; q_y$) correspondante ou en la représentant de façon tridimensionnelle avec des logiciels adaptés. La forme des objets pourra être déterminée à partir des symétries de la distribution d'intensité diffusée [101].

Pour un cliché de diffusion ($q_y; q_z$) expérimental donné, la comparaison de l'élongation des tiges dans les directions \vec{q}_y et \vec{q}_z permet également d'obtenir des informations qualitatives concernant la forme des objets [102],[103]. Par exemple, des clichés enregistrés dans le cas de nanoparticules de fer enfouies dans une matrice de carbone et ce, pour deux échantillons préparés dans des conditions expérimentales différentes [97], sont

reportés sur les Figure 26a et 26b. Le cliché de la Figure 26a montre que le signal de diffusion est isotrope dans les deux directions \vec{q}_y et \vec{q}_z alors que celui de la Figure 26b est plus allongé dans la direction \vec{q}_y que le long de \vec{q}_z . Ces observations permettent de conclure que, pour le premier échantillon les nanoparticules ont une forme sphérique alors qu'elles sont allongées, dans la direction perpendiculaire à la surface, dans le second cas [97]. Enfin, dans certains cas, un renforcement de l'intensité diffusée dans des directions particulières, c'est-à-dire pour des directions alignées ni sur \vec{q}_y ni sur \vec{q}_z , peut être visible sur les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux [104],[105]. Cet effet est par exemple illustré sur la Figure 26c, dans le cas d'un cliché $(q_y; q_z)$ enregistré pour un système constitué d'îlots d'argent déposés sur une surface (100) de MgO [106]. Ces tiges de diffusion peuvent être reliées au fait que les objets qui diffusent les rayons X possèdent des faces et l'inclinaison des tiges par rapport à l'axe \vec{q}_z dépend de l'inclinaison des faces des objets.

D'autres informations, telles que l'organisation et la taille des objets ou encore des distributions de tailles des objets, peuvent être extraites à partir de l'étude du signal de diffusion expérimental mais pour cela une analyse quantitative des données enregistrées est nécessaire. Ce type d'analyse est réalisé par simulation des données en utilisant des modèles et des hypothèses adaptés aux systèmes considérés. Cet aspect de l'interprétation des mesures GISAXS sera abordé plus en détails dans le chapitre 3.

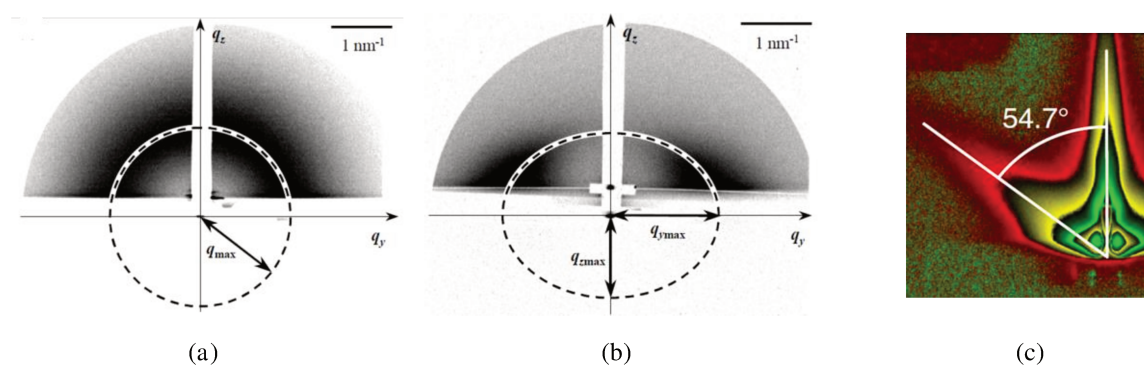


Figure 26 : exemples de clichés de diffusion $(q_y; q_z)$ expérimentaux obtenus (a) et (b) dans le cas de nanoparticules de fer enfouies dans une matrice de carbone pour deux échantillons préparés dans des conditions expérimentales différentes [97] et (c) dans le cas d'un système constitué d'îlots d'argent déposés sur une surface (100) de MgO [106].

III. 4) Complémentarité entre GISAXS et GIXD

Les analyses par les rayons X sont des techniques non destructives qui permettent d'obtenir des informations statistiques de la surface d'un échantillon dès lors que la géométrie

de l'incidence rasante est employée. En effet, compte tenu de la faible valeur de l'angle d'incidence, les faisceaux de rayons X utilisés en diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante sondent généralement de larges zones, de l'ordre du mm^2 [86], de la surface considérée. Ces résultats peuvent être comparés à des résultats extraits de l'analyse d'images de microscopie, généralement obtenues sur de petites zones (de l'ordre du μm^2 par exemple pour les images AFM) de la surface de l'échantillon. Par exemple, Naudon et coll. ont pu déterminer le taux d'îlots d'or présents sur une surface de silicium à partir de résultats obtenus à la fois par GISAXS et à partir de l'analyse d'images de microscopie électronique en transmission (MET). La comparaison des résultats obtenus par ces deux méthodes montre un bon accord entre l'ensemble de ces données expérimentales (détermination de $0,94 \times 10^{12}$ îlots. cm^{-2} en MET et de $0,96 \times 10^{12}$ îlots. cm^{-2} en GISAXS) [96] et peut notamment permettre de conclure que les images, et donc les résultats découlant de leur analyse, sont bien représentatives de la surface. De plus, il arrive que la zone à analyser soit inaccessible par microscopie (comme par exemple pour des études d'îlots enfouis, de multicouches, etc.). Dans ce cas, il est toutefois possible d'utiliser les techniques employant les rayons X, puisque, comme mentionné précédemment (Cf. paragraphe III. 1. 3)), un choix judicieux de l'angle d'incidence du faisceau permettra de faire varier la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau. Ainsi, la diffraction sous incidence rasante et la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante permettent l'étude de multicouches [98],[107]–[110] ou encore d'agrégats enfouis dans une matrice [96],[106]–[109]. De plus, ces études peuvent se faire sous différents types d'environnement et être couplées à d'autres techniques de synthèse ou de caractérisation rendant les études in situ possibles [103],[111],[112].

Ne donnant pas accès à la même zone de l'espace réciproque (Cf. Figure 27b), la diffraction de surface et la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante sont des techniques complémentaires pour l'analyse de surfaces. Par exemple, Revenant et coll. ont étudié un système composé de pyramides de platine déposées sur une surface (111) de tungstène par diffraction et diffusion de rayons X sous incidence rasante [113]. La Figure 27 présente schématiquement les différentes contributions possibles, induites par la géométrie de la surface, sur le signal de diffusion. Tout d'abord, la surface W(111) va provoquer l'apparition de tiges de tronçures (CTR), perpendiculaires à cette surface et présentes entre les pics de Bragg, dus au volume de l'échantillon [92]. De plus, trois autres CTR résulteront également de la présence des pyramides de Pt et affecteront l'ensemble des nœuds de l'espace

réciroque (Cf. Figure 27). Ces CTR seront perpendiculaires à chacune des trois faces des pyramides et l'angle entre les tiges correspondra donc à l'angle entre les faces de la pyramide [113].

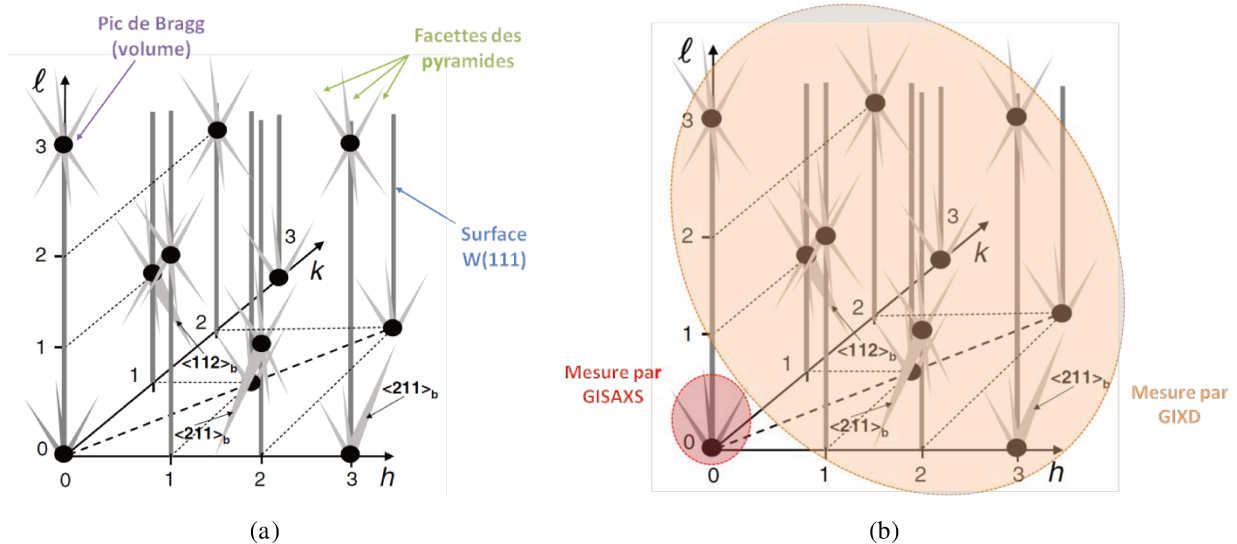


Figure 27 : représentations schématiques du réseau réciroque de la surface (111) de tungstène. (a) Positions de la contribution des différents éléments du système étudié et (b) zones de l'espace réciroque accessibles par GISAXS et GIXD [113].

La présence de tiges de diffusion sur les clichés GISAXS a permis aux auteurs concernés de montrer que les pyramides étaient périodiquement ordonnées à la surface de l'échantillon. De plus, l'asymétrie observable sur ces tiges (Cf. Figure 28a où $L_A > L_B$) montre que la forme des objets est elle aussi asymétrique, ce qui correspond bien au modèle des pyramides. Cette largeur importante des tiges de diffusion empêche de voir en GISAXS les tiges de diffusion provoquées par les facettes des pyramides. Cependant, les données obtenues par diffraction de surface ont permis de déterminer l'angle entre les faces, à partir du relevé de la position des CTR dues aux facettes présentes sur les différents scans (Cf. Figure 28b). La valeur trouvée est en parfait accord avec celle mesurable sur des clichés GISAXS expérimentaux obtenus pour d'autres conditions de traitement thermique. Enfin, la distance entre les objets, la hauteur et la largeur des pyramides et leur distribution en tailles ont été évaluées par simulation des données GISAXS expérimentales (Cf. Figure 28c). Les résultats ont conduit à obtenir l'égalité entre la distance inter-objet et la largeur des pyramides ce qui a permis de conclure que la surface W(111) était entièrement recouverte par les pyramides de Pt. Les données GIXD ont également confirmé cette conclusion : les CTR dues à W(111) ne sont pas visibles sur les scans, alors que cela aurait dû être le cas si certains endroits de la surface W(111) étaient découverts [113].

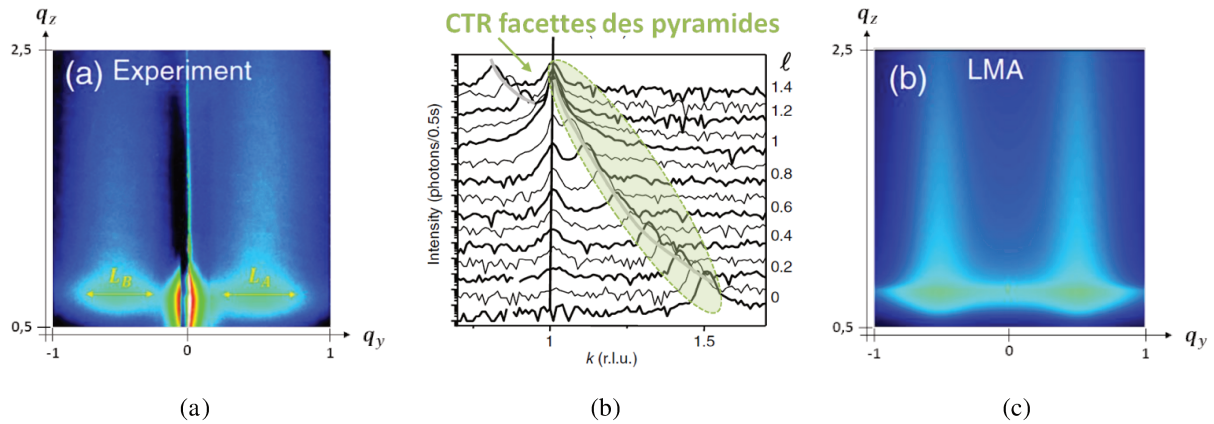


Figure 28 : étude de pyramides de platine déposées sur W(111) par GISAXS et GIXD. (a) Cliché GISAXS expérimental, (b) scans expérimentaux de l'intensité diffusée présente dans le plan $(0kl)$ obtenus par GIXD et (c) cliché GISAXS simulé [113].

IV. Conclusion

L'assemblage d'objets nanométriques dans des réseaux mono-, bi- ou tridimensionnels conduit à des propriétés intéressantes pour diverses applications. Les phénomènes d'auto-organisation permettent de créer de tels assemblages par des processus basés sur la minimisation de l'énergie totale du système considéré. Parmi les différentes méthodes de synthèse développées jusqu'à présent, l'utilisation de substrats gabarits est un moyen simple pour faciliter l'organisation de nanoparticules à longue distance mais nécessite une étude préalable des substrats seuls. Les résultats présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte général et ont pour objectif d'étudier la morphologie de surfaces vicinales de saphir orientées $(001)_{hex}$.

D'un point de vue volumique, l'alumine α possède une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$) qui peut aussi être décrite par une maille hexagonale. Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail les relations entre ces deux réseaux et posé les équations de base qui permettront de passer aisément d'une représentation à l'autre.

Au cours de ce chapitre, nous avons également vu que différents phénomènes pouvaient avoir lieu lorsque l'on s'intéresse à la surface d'un cristal en général et à des surfaces vicinales en particulier (reconstruction et relaxation de surface et mise en ordre des marches respectivement). La morphologie des surfaces vicinales d'alumine α dépend des angles de découpe et des conditions de traitement thermique et la période augmente avec la durée de traitement thermique. Enfin, la nature de l'atmosphère joue un rôle important sur la

cinétique de mise en ordre : pour des atmosphères riches en oxygène le phénomène est accéléré, ce qui laisserait supposer que la diffusion d'oxygène est un paramètre important. De plus, certaines conditions ont conduit à une morphologie présentant une organisation bidimensionnelle.

Nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre à la description de méthodes utilisant les rayons X et permettant d'étudier les surfaces de cristaux : la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) et la diffraction de surface (GIXD). Ces deux techniques de caractérisation reposent sur l'utilisation de la géométrie de l'incidence rasante permettant de ne s'intéresser qu'à la partie du signal provenant de la surface de l'échantillon. Du fait que la diffusion des rayons X dépend des inhomogénéités présentes sur la surface, l'interprétation des données expérimentales donne alors accès à des informations sur la morphologie de la surface et sur son organisation spatiale. En effet, ces deux techniques permettent d'enregistrer les distributions d'intensité diffusée positionnées au voisinage de l'origine ou de nœuds du réseau réciproque caractéristiques de l'état de surface de l'échantillon étudié. Il est ainsi possible de relier la position des tiges de diffusion, obtenues par GISAXS, à la périodicité des objets déposés sur une surface et d'observer par GIXD les tiges de troncatures induites par le caractère fini des surfaces étudiées. Ces deux techniques, qui ne donnent pas accès aux mêmes zones de l'espace réciproque, sont complémentaires l'une de l'autre et elles le sont également avec les observations faites par microscopie.

V. Références bibliographiques

- [1] P. Houdy, C. Bréchnac, M. Lahmani, et J.-M. Lehn, *Les nanosciences : Tome 2*, Nanomatériaux et nanochimie. Paris: Belin, 2006.
- [2] M. P. Pileni, « Self-assemblies of nanocrystals: Fabrication and collective properties », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 171, n° 1-2, p. 1-14, 2001.
- [3] M. P. Pileni, « Self-organization of inorganic nanocrystals », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, n° 13, p. S67-S84, 2006.
- [4] W. R. Ashby, « Dynamics of the cerebral cortex automatic development of equilibrium in self-organizing systems », *Psychometrika*, vol. 12, n° 2, p. 135-140, 1947.
- [5] N. Ghoniem et D. Walgraef, *Instabilities and Self-Organization in Materials: Volume I: Fundamentals of Nanoscience, Volume II: Applications in Materials Design and Nanotechnology. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials 63*, 2008.
- [6] Q. Dong, M. Wang, L. Shen, Y. Jia, et Z. Li, « Diffraction analysis of α -Fe precipitates in a polycrystalline Cu-Fe alloy », *Mater. Charact.*, vol. 105, p. 129-135, 2015.
- [7] Z. Wu, H. Wang, M. Xue, X. Tian, H. Zhou, X. Ye, K. Zheng, et Z. Cui, « Preparation of carbon nanotubes/waterborne polyurethane composites with the emulsion particles assisted dispersion of carbon nanotubes », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 114, p. 50-56, 2015.
- [8] J.-Z. Ma, Y.-H. Liu, Y. Bao, J.-L. Liu, et J. Zhang, « Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 197-198, p. 118-131, 2013.
- [9] J. Yu, J. Yang, H. Li, X. Xi, et Y. Huang, « Study on particle-stabilized Si_3N_4 ceramic foams », *Mater. Lett.*, vol. 65, n° 12, p. 1801-1804, 2011.
- [10] G. Liu, P. Dai, Y. Wang, J. Yang, et G. Qiao, « Fabrication of pure SiC ceramic foams using SiO_2 as a foaming agent via high-temperature recrystallization », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, n° 6, p. 2418-2422, 2011.
- [11] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, « Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy », *J. Chem. Phys.*, vol. 28, n° 2, p. 258-267, 1958.
- [12] J. W. Cahn, « On spinodal decomposition », *Acta Metall.*, vol. 9, n° 9, p. 795-801, 1961.
- [13] D. Fan et L.-Q. Chen, « Possibility of spinodal decomposition in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ alloys: a theoretical investigation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 6, p. 1680-1686, 1995.

- [14] A. Boule, O. Masson, R. Guinebrière, et A. Dager, « Two-Dimensional XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers », in *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, P. D. I. E. J. Mittemeijer et P. D. P. Scardi, Éd. Springer Berlin Heidelberg, p. 505-526, 2004.
- [15] S. B. Betzler, A. Wisnet, B. Breitbach, C. Mitterbauer, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, et C. Scheu, « Template-free synthesis of novel, highly-ordered 3D hierarchical Nb₃O₇(OH) superstructures with semiconductive and photoactive properties », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 30, p. 12005-12013, 2014.
- [16] R. Kato, M. Uwaha, Y. Saito, et H. Hibino, « Step wandering due to the gap in diffusion coefficient on the upper and the lower terraces », *Surf. Sci.*, vol. 522, n° 1-3, p. 64-74, 2003.
- [17] S. Dieluweit, H. Ibach, M. Giesen, et T. L. Einstein, « Orientation dependence of the Cu(001) surface step stiffness: Failure of solid-on-solid and Ising models to describe experimental data », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 12, p. 121410, 2003.
- [18] K. Yagi, H. Minoda, et M. Degawa, « Step bunching, step wandering and faceting: self-organization at Si surfaces », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 43, n° 2-4, p. 45-126, 2001.
- [19] O. Kurnosikov, L. Pham Van, et J. Cousty, « High-temperature transformation of vicinal (0001) Al₂O₃- α surfaces: An AFM study », *Surf. Interface Anal.*, vol. 29, n° 9, p. 608-613, 2000.
- [20] J. R. Heffelfinger, M. W. Bench, et C. B. Carter, « Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface », *Surf. Sci.*, vol. 370, n° 1, p. L168-L172, 1997.
- [21] M. Sato, M. Uwaha, Y. Saito, et Y. Hirose, « Step wandering induced by the drift of adatoms in a conserved system », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 24, p. 245427, 2002.
- [22] M. Degawa, K. Thürmer, I. Morishima, H. Minoda, K. Yagi, et E. D. Williams, « Initial stage of in-phase step wandering on Si(111) vicinal surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 487, n° 1-3, p. 171-179, 2001.
- [23] H. Minoda, I. Morishima, M. Degawa, Y. Tanishiro, et K. Yagi, « Time evolution of DC heating-induced in-phase step wandering on Si(111) vicinal surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 493, n° 1-3, p. 487-493, 2001.
- [24] H. Minoda, « Direct current heating effects on Si(111) vicinal surfaces », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 47, p. S3255-S3280, 2003.
- [25] M. P. Pileni, « Nanosized particles made in colloidal assemblies », *Langmuir*, vol. 13, n° 13, p. 3266-3276, 1997.

- [26] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, et R. Whyman, « Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 7, p. 801-802, 1994.
- [27] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, et A. P. Alivisatos, « X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 15, p. 4109-4117, 1994.
- [28] L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, et M.-P. Pileni, « Self-organization of size-selected, nanoparticles into three-dimensional superlattices », *Adv. Mater.*, vol. 8, n° 12, p. 1018-1020, 1996.
- [29] D. L. Rode, « Surface dislocation theory of reconstructed crystal: VPE GaAs », *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 32, n° 2, p. 425-434, 1975.
- [30] K. Kuhnke et K. Kern, « Vicinal metal surfaces as nanotemplates for the growth of low-dimensional structures », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 47, p. S3311, 2003.
- [31] O. Pierre-Louis, « Dynamics of crystal steps », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 6, n° 1, p. 11-21, 2005.
- [32] Y. Cho, S. Choi, G.-S. Kil, H.-J. Lee, T. Yao, J.-M. Yang, J. Yoo, J. Kwon, et J. Chang, « Effects of the inclination direction of vicinal m-plane sapphire substrates on the crystal quality of m-plane GaN film », *J. Cryst. Growth*, vol. 325, n° 1, p. 85-88, 2011.
- [33] Y. Garreau, A. Coati, A. Zobelli, et J. Creuze, « “Magic” heteroepitaxial growth on vicinal surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 11, p. 1161011-1161014, 2003.
- [34] Y. Girard, G. Baudot, V. Repain, S. Rohart, S. Rousset, A. Coati, et Y. Garreau, « Structural modifications of Co ultrathin films grown on Au(111) vicinal surfaces », *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, n° 15, 2005.
- [35] X. R. Huang, J. Bai, M. Dudley, B. Wagner, R. F. Davis, et Y. Zhu, « Step-Controlled Strain Relaxation in the Vicinal Surface Epitaxy of Nitrides », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 8, p. 86101, 2005.
- [36] H. Lichtenberger, M. Mühlberger, et F. Schäffler, « Ordering of Si_{0.55}Ge_{0.45} islands on vicinal Si(001) substrates: Interplay between kinetic step bunching and strain-driven island growth », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 13, p. 1-3, 2005.
- [37] H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K.-I. Ikeda, et M. Tsuji, « Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 12, 2007.
- [38] F. Cuccureddu, V. Usov, S. Murphy, C. O. Coileain, et I. V. Shvets, « Planar nanowire arrays formed by atomic-terrace low-angle shadowing », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, n° 5, 2008.

- [39] J. Kuntze, A. Mugarza, et J. E. Ortega, « Ag induced zero- and one-dimensional nanostructures on vicinal Si(111) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 13, p. 2463, 2002.
- [40] M. Gibert, T. Puig, X. Obradors, A. Benedetti, F. Sandiumenge, et R. Hühne, « Self-organization of heteroepitaxial CeO₂ nanodots grown from chemical solutions », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 22, p. 3937-3942, 2007.
- [41] N. Ravishankar, V. B. Shenoy, et C. B. Carter, « Electric field singularity assisted nanopatterning », *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 1, p. 76-80, 2004.
- [42] R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahélou, V. Coudert, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, et A. Daurer, « Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 1, 2007.
- [43] M. K. Kim, D.-H. Oh, J. Baik, C. Jeon, I. Song, J. H. Nam, S. H. Woo, C.-Y. Park, et J. R. Ahn, « Control of a quasi-one-dimensional phase of a Si nanostructure: Vicinal Si(557) surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 8, 085312, 2010.
- [44] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, et S. Rousset, « Ordered growth of cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal surface: nucleation mechanisms and temperature behavior », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 96, n° 2, p. 178-187, 2002.
- [45] H. Elmers, J. Hauschild, et U. Gradmann, « Morphology and magnetism of Fe on vicinal W(110) surfaces with different step orientation », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 221, n° 1-2, p. 219-223, 2000.
- [46] R. Bachelet, G. Nahélou, A. Boulle, R. Guinebretière, et A. Daurer, « Control of the morphology of oxide nano-islands through the substrate miscut angle », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 33, n° 2-4, p. 327-332, 2005.
- [47] R. Bachelet, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, et A. Daurer, « Two-dimensional versus three-dimensional post-deposition grain growth in epitaxial oxide thin films. Influence of the substrate surface roughness », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 18, p. 7080-7085, 2007.
- [48] H. C. Jeong et E. D. Williams, « Steps on surfaces: experiment and theory », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 34, n° 6-8, p. 171-294, 1999.
- [49] M. Corso, F. Schiller, L. Fernandez, J. Cordón, et J. E. Ortega, « Electronic states in faceted Au(111) studied with curved crystal surfaces », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n° 35, 2009.
- [50] P. Gambardella, Ž. Šljivančanin, B. Hammer, M. Blanc, K. Kuhnke, et K. Kern, « Oxygen dissociation at Pt steps », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 5, p. 056103, 2001.

- [51] A. Mugarza, J. E. Ortega, F. J. Himpsel, et F. J. García de Abajo, « Measurement of electron wave functions and confining potentials via photoemission », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 8, p. 814041, 2003.
- [52] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, et S. Rousset, « Two-dimensional long-range-ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template », *Europhys. Lett.*, vol. 58, n° 5, p. 730, 2002.
- [53] P. R. Ribič et G. Bratina, « Fabrication of rubrene nanowires on vicinal (0001) sapphire surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 5, p. L25-L28, 2007.
- [54] T. Hahn, *International Tables for Crystallography: Space-group symmetry*, 1^{re} éd., vol. A. Chester, England: International Union of Crystallography, Wiley, 2006.
- [55] W. E. Lee et K. P. D. Lagerlof, « Structural and electron diffraction data for sapphire (α -Al₂O₃) », *J. Electron Microsc. Tech.*, vol. 2, n° 3, p. 247-258, 1985.
- [56] W. D. Kaplan, P. R. Kenway, et D. G. Brandon, « Polymorphic basal twin boundaries and anisotropic growth in α -Al₂O₃ », *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, n° 2, p. 835-848, 1995.
- [57] J. Toofan et P. R. Watson, « The termination of the α -Al₂O₃ (0001) surface: A LEED crystallography determination », *Surf. Sci.*, vol. 401, n° 2, p. 162-172, 1998.
- [58] T. Hsu et Y. Kim, « Structure of the α -Al₂O₃(11-20) surfaces: facets and reconstruction », *Surf. Sci.*, vol. 258, n° 1-3, p. 119-130, 1991.
- [59] J. Guo, D. E. Ellis, et D. J. Lam, « Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1-102) surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 23, p. 13647-13656, 1992.
- [60] S. Curiotto et D. Chatain, « Surface morphology and composition of c-, a- and m-sapphire surfaces in O₂ and H₂ environments », *Surf. Sci.*, vol. 603, n° 17, p. 2688-2697, 2009.
- [61] T. J. Godin et J. P. Lafemina, « Atomic and electronic structure of the corundum (α -alumina) (0001) surface », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 11, p. 7691-7696, 1994.
- [62] P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, et M. Gautier-Soyer, « Determination of the α -Al₂O₃(0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 5, n° 1, p. 321-324, 1998.
- [63] P. Müller et S. Andrieu, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. Les Ulis France; Paris: EDP Sciences, 2005.
- [64] J. Sun, T. Stirner, et A. Matthews, « Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃ », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 7 SPEC. ISS., p. 4205-4208, 2006.

- [65] T. M. French et G. A. Somorjai, « Composition and surface structure of the (0001) face of alpha-alumina by low-energy electron diffraction », J. Phys. Chem., vol. 74, n° 12, p. 2489-2495, 1970.
- [66] M. Vermeersch, R. Sporken, P. Lambin, et R. Caudano, « The Al/Al₂O₃ interface formation as studied by electron spectroscopies », Surf. Sci., vol. 235, n° 1, p. 5-14, 1990.
- [67] G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, et A. Bourret, « Atomic structure of the α -Al₂O₃(0001) ($\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1$) R $\pm 9^\circ$ reconstruction », Phys. Rev. Lett., vol. 73, n° 13, p. 1825-1828, 1994.
- [68] M. Gautier, J. P. Duraud, et L. P. Van, « Influence of the Al₂O₃(0001) surface reconstruction on the Cu/Al₂O₃ interface », Surf. Sci., vol. 249, n° 1-3, p. L327-L332, 1991.
- [69] C. Barth et M. Reichling, « Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface », Nature, vol. 414, n° 6859, p. 54-57, 2001.
- [70] J. Wang, A. Howard, R. G. Egddell, J. B. Pethica, et J. S. Foord, « Arrangement of rotational domains of the ($\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1$) R $\pm 9^\circ$ reconstruction of Al₂O₃(0001) revealed by non-contact AFM », Surf. Sci., vol. 515, n° 2-3, p. 337-343, 2002.
- [71] I. Vilfan, T. Deutsch, F. Lançon, et G. Renaud, « Structure determination of the ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$) reconstructed α -Al₂O₃(0001) », Surf. Sci., vol. 505, p. L215-L221, 2002.
- [72] L. Pham Van, J. Cousty, et C. Lubin, « Step heights and terrace terminations of a vicinal (0001) α -alumina surface annealed in UHV », Surf. Sci., vol. 549, n° 2, p. 157-164, 2004.
- [73] L. Pham Van, O. Kurnosikov, et J. Cousty, « Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α -alumina », Surf. Sci., vol. 411, n° 3, p. 263-271, 1998.
- [74] K. Simeonov et D. Lederman, « Surface structure of (11-20) Al₂O₃ single crystals after high temperature annealing », Surf. Sci., vol. 603, n° 1, p. 232-236, 2009.
- [75] H. Komurasaki, T. Isono, T. Tsukamoto, et T. Ogino, « Evolution of step morphology on vicinal sapphire (1-102) surfaces accompanied with self-assembly of comb-shaped chemical domains », Appl. Surf. Sci., vol. 258, n° 15, p. 5666-5671, 2012.
- [76] F. Cuccureddu, S. Murphy, I. V. Shvets, M. Porcu, H. W. Zandbergen, N. S. Sidorov, et S. I. Bozhko, « Surface morphology of c-plane sapphire (α -alumina) produced by high temperature anneal », Surf. Sci., vol. 604, n° 15-16, p. 1294-1299, 2010.
- [77] R. Verre, R. G. S. Sofin, V. Usov, K. Fleischer, D. Fox, G. Behan, H. Zhang, et I. V. Shvets, « Equilibrium faceting formation in vicinal Al₂O₃ (0001) surface caused by annealing », Surf. Sci., vol. 606, n° 23-24, p. 1815-1820, 2012.

- [78] A. V. Butashin, V. P. Vlasov, V. M. Kanevskii, A. E. Muslimov, et V. A. Fedorov, « Specific features of the formation of terrace-step nanostructures on the (0001) surface of sapphire crystals », *Crystallogr. Rep.*, vol. 57, n° 6, p. 824-830, 2012.
- [79] E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, et R. Guinebretière, « Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 3, p. 924-928, 2009.
- [80] A. Fakih, « Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α : réalisation de substrats gabarits pour l'élaboration de nanostructures auto-organisées », Thèse de l'Université de Limoges, 2012.
- [81] X. Q. Shen, M. Shimizu, H. Okumura, F. J. Xu, B. Shen, et G. Y. Zhang, « Comparison of surface morphologies in GaN films grown by rf-MBE and MOCVD on vicinal sapphire (0001) substrates », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 7, p. 2049-2053, 2009.
- [82] O. Kurnosikov, L. Pham Van, et J. Cousty, « About anisotropy of atomic-scale height step on (0001) sapphire surface », *Surf. Sci.*, vol. 459, n° 3, p. 256-264, 2000.
- [83] B. C. Qi, B. Agnarsson, K. Jonsson, S. Olafsson, et H. P. Gislason, « Characterisation of high-temperature annealing effects on α -Al₂O₃(0001) substrates », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, n° PART 4, 2008.
- [84] P. R. Ribič et G. Bratina, « Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 1, p. 44-49, 2007.
- [85] J.-M. Gay, « Structure de surface des solides », *Tech. Ing.*, n° a1365, 1996.
- [86] P. Dhez, « Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X », *Tech. Ing.*, n° p1085, 1996.
- [87] A. Turković, « Grazing-incidence small-angle X-ray scattering and reflectivity on nanostructured oxide films », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 110, n° 1, p. 68-78, 2004.
- [88] J. Daillant et A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer Science, 2009.
- [89] J. R. Levine, J. B. Cohen, et Y. W. Chung, « Thin film island growth kinetics: a grazing incidence small angle X-ray scattering study of gold on glass », *Surf. Sci.*, vol. 248, n° 1-2, p. 215-224, 1991.
- [90] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50$ -30,000 eV, $Z = 1$ -92 », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 54, n° 2, p. 181-342, 1993.
- [91] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins : Instrumentation et étude de la microstructure*, 2e édition revue et augmentée. Paris: Hermes Science Publications, 2006.

- [92] I. K. Robinson, « Crystal truncation rods and surface roughness », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 6, p. 3830-3836, 1986.
- [93] A. Guinier et G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*. Wiley, 1955.
- [94] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, et P. Georgopoulos, « Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 22, n° 6, p. 528-532, 1989.
- [95] P. Lenormand, A. Lecomte, D. Babonneau, et A. Dauter, « X-ray reflectivity, diffraction and grazing incidence small angle X-ray scattering as complementary methods in the microstructural study of sol-gel zirconia thin films », *Thin Solid Films*, vol. 495, n° 1-2, p. 224-231, 2006.
- [96] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière, et S. Lequien, « Grazing-incidence small-angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface regions », *Physica B*, vol. 283, n° 1-3, p. 69-74, 2000.
- [97] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioch, et O. Lyon, « Morphology of encapsulated iron nanoparticles obtained by co-sputtering and implantation: A GISAXS study », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, n° 3 I, p. 437-441, 2000.
- [98] H.-N. Cui, S. Jia, L.-J. Meng, et V. Teixeira, « X-ray analysis of multi-films for electrochromic device application », *Microchim. Acta*, vol. 145, n° 1-4, p. 19-23, 2004.
- [99] J. Liu, D. Haynes, C. Balliet, R. Zhang, T. Kowalewski, et R. D. McCullough, « Self encapsulated poly(3-hexylthiophene)-poly(fluorinated alkyl methacrylate) rod-coil block copolymers with high field effect mobilities on bare SiO₂ », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n° 5, p. 1024-1032, 2012.
- [100] H. Okuda, M. Kato, K. Kuno, S. Ochiai, N. Usami, K. Nakajima, et O. Sakata, « A grazing incidence small-angle X-ray scattering analysis on capped Ge nanodots in layer structures », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, n° 47, p. 474003, 2010.
- [101] R. Paniago, H. Metzger, M. Rauscher, Z. Kovats, J. Peisl, J. Schulze, I. Eisele, et S. Ferrer, « Grazing incidence small-angle X-ray scattering from laterally ordered triangular pyramidal Ge islands on Si(111) », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, n° 3-1, p. 433-436, 2000.
- [102] V. Chamard, T. H. Metzger, M. Sztucki, M. Tolan, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, C. Adelmann, et H. Mariette, « Anomalous diffraction in grazing incidence to study the strain induced by GaN quantum dots stacked in an AlN multilayer », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 200, p. 95-99, 2003.
- [103] J. Zhang, D. Posselt, A. Sepe, X. Shen, J. Perlich, D.-M. Smilgies, et C. M. Papadakis, « Structural evolution of perpendicular lamellae in diblock copolymer thin films during

- solvent vapor treatment investigated by Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, n° 16, p. 1289-1295, 2013.
- [104] I. Kovačević, P. Dubček, H. Zorc, N. Radić, B. Pivac, et S. Bernstorff, « GISAXS characterization of Ge islands on Si(100) substrates », *Vacuum*, vol. 80, n° 1-3, p. 69-73, 2005.
- [105] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, et C. R. Henry, « Quantitative analysis of grazing incidence small-angle X-ray scattering: Pd/MgO(001) growth », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 3, p. 354111, 2004.
- [106] C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari, et J. Jupille, « Defect-pinned nucleation, growth, and dynamic coalescence of Ag islands on MgO(001): An in situ grazing-incidence small-angle X-ray scattering study », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 23, 235424, 2009.
- [107] G. Kellermann, E. Rodriguez, E. Jimenez, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, et A. F. Craievich, « Structure of PbTe(SiO₂)/SiO₂ multilayers deposited on Si(111) », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, n° 3, p. 385-393, 2010.
- [108] K. Salamon, O. Milat, M. Buljan, U. V. Desnica, N. Radić, P. Dubček, et S. Bernstorff, « Grazing incidence X-ray study of Ge-nanoparticle formation in (GeSiO₂)/SiO₂ multilayers », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 6, p. 1899-1903, 2009.
- [109] K. Vegso, P. Siffalovic, M. Benkovicova, M. Jergel, S. Luby, E. Majkova, I. Capek, T. Kocsis, J. Perlich, et S. V. Roth, « GISAXS analysis of 3D nanoparticle assemblies effect of vertical nanoparticle ordering », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 4, 2012.
- [110] M. Jerčinović, N. Radić, M. Buljan, J. Grenzer, I. Delač-Marion, M. Kralj, I. Bogdanović-Radović, R. Hübner, P. Dubček, K. Salamon, et S. Bernstorff, « Self-assembled growth of Ni nanoparticles in amorphous alumina matrix », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, n° 3, 2014.
- [111] A. Gibaud, S. Dourdain, O. Gang, et B. M. Ocko, « In situ grazing incidence small-angle X-ray scattering real-time monitoring of the role of humidity during the structural formation of templated silica thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 16, p. 161403, 2004.
- [112] F. Leroy, J. Eymery, D. Buttard, G. Renaud, et R. Lazzari, « Growth of Ge on Si(001) studied in situ by grazing incidence small angle X-ray scattering », *J. Cryst. Growth*, vol. 275, n° 1-2, p. e2195-e2200, 2005.
- [113] C. Revenant, F. Leroy, G. Renaud, R. Lazzari, A. Létoublon, et T. Madey, « Structural and morphological evolution of Co on faceted Pt/W(111) surface upon thermal annealing », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 16, p. 3431-3449, 2007.

CHAPITRE 2 :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre 2 : techniques expérimentales	81
I. Préparation des échantillons.....	83
I. 1) Orientation et découpe des échantillons	83
I. 2) Traitement thermique	84
II. Analyses par les rayons X	86
II. 1) Le rayonnement synchrotron.....	86
II. 1. 1) Principe et intérêts du rayonnement synchrotron	86
II. 1. 2) Production du rayonnement synchrotron	89
II. 2) Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante.....	91
II. 2. 1) Montage utilisé.....	91
II. 2. 2) <i>Méthode d'orientation des surfaces vicinales de saphir</i>	95
II. 3) Diffraction de surface	100
II. 3. 1) Montage utilisé.....	100
II. 3. 2) Echantillons observés et nœuds étudiés	101
III. Observations par microscopie à force atomique.....	102
III. 1) Description du montage AFM.....	103
III. 2) Différents modes de fonctionnement de l'AFM.....	105
III. 2. 1) Modes statiques	105
III. 2. 2) Mode dynamique	107
III. 3) Analyse des images	107
III. 3. 1) Correction des images	108
III. 3. 2) Interprétation des images	108
IV. Conclusion	110
V. Références bibliographiques.....	111

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord le protocole de préparation des échantillons. Ensuite nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ces travaux à savoir : la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante, la diffraction de surface et enfin, la microscopie à force atomique.

Toutes les notations de directions et de plans cristallographiques seront indexées, pour ce chapitre, dans la maille hexagonale de l'alumine α , de ce fait l'indice « hex » ne sera donc pas précisé.

I. Préparation des échantillons

La première partie de ce chapitre est dédiée à la description de la préparation des substrats étudiés au cours de ces travaux. Les substrats utilisés au cours de cette étude sont découpés à partir de monocristaux d'alumine α synthétisés par le procédé de Czochralski [1] par la société MTI corporation (Richmond, Californie). Le monocristal est produit par une méthode de solidification dirigée obtenue en relevant très lentement un germe d'un bain d'alumine pure fondue tout en le faisant tourner sur lui-même. Ce procédé permet de faire croître des monocristaux de grandes dimensions (plusieurs centimètres) et est largement utilisé dans l'industrie. Ce paragraphe présente la méthode employée pour orienter les surfaces vicinales d'alumine α ainsi que les fours utilisés lors des différents traitements thermiques.

I. 1) Orientation et découpe des échantillons

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les substrats de saphir que nous avons étudiés, fournis par la société MTI Corporation (Richmond, Californie), sont des surfaces vicinales orientées selon les plans (00 l) et sont découpés avec des angles de miscut m_1 et d'azimut m_2 non nuls. L'angle de miscut m_1 a été choisi égal à 1°, 5°, 10° ou 15°. L'angle d'azimut m_2 , quant à lui, a été choisi égal à 0° ; 0,5° ; 1° ; 2° ; 5° ou 10° pour des substrats présentant un angle de miscut m_1 de 10°. Les substrats, de dimensions 10 x 10 x 0,5 mm³, sont polis sur une face grâce à un polissage mécano-chimique garantissant, d'après les données du fournisseur, une rugosité inférieure à 10 Å.

Il est nécessaire de connaître l'orientation des bords de l'échantillon par rapport aux marches créées suite à la découpe du monocristal conduisant à la surface vicinale. Cette étape d'orientation est réalisée au laboratoire par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre utilisé possède une géométrie Debye-Scherrer avec un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120) [2]. Après avoir placé le substrat au centre du cercle de détection, l'orientation de la surface est déterminée par la valeur de l'angle d'incidence permettant la diffraction des plans (006) de l'alumine α . La rotation du porte-échantillon permet d'ajuster la valeur de l'angle d'incidence jusqu'à l'observation de la diffraction des familles de plans (006) et correspond soit à $\theta_{(006)} + m_1$ soit à $\theta_{(006)} - m_1$ où $\theta_{(006)}$ est la valeur de l'angle de Bragg des plans (006) de l'alumine α (Cf. Figure 1). Pour la longueur d'onde λ de 1,54056 Å, du rayonnement $K\alpha_1$ émis par l'anode en cuivre présente dans le montage utilisé, l'angle de Bragg des plans (006) vaut $\theta_{(006)} = 20,8^\circ$. Une fois que l'orientation des marches est ainsi déterminée, un marquage est alors réalisé sur un bord du substrat à l'aide d'une pointe diamant. Si besoin, les échantillons sont découpés en quatre grâce à une scie à fil diamanté. Ils sont ensuite nettoyés par des bains successifs (deux bains d'acétone puis un d'éthanol) afin d'éliminer toute trace de colle nécessaire à la fixation de l'échantillon pour la découpe.

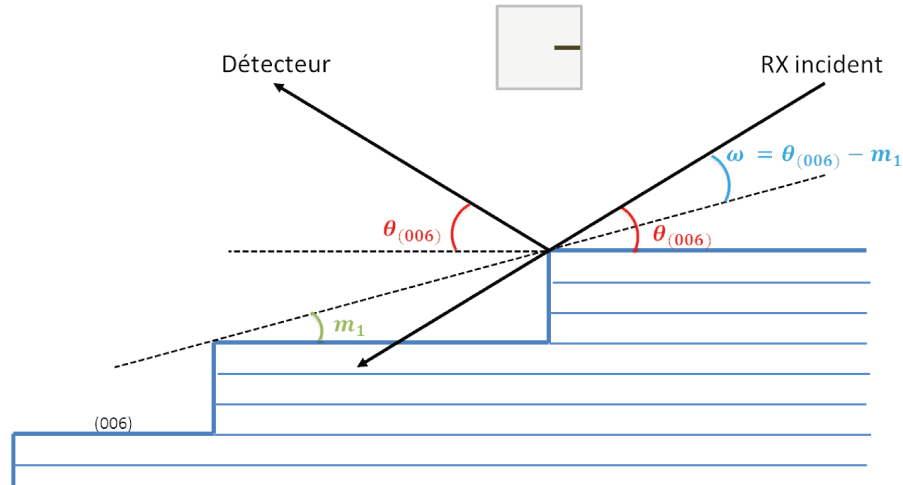


Figure 1 : schéma représentant la détermination de l'orientation de la surface vicinale de saphir par diffraction des rayons X.

I. 2) Traitement thermique

La plupart des traitements thermiques ont été réalisés dans un four permettant d'introduire les échantillons lorsque celui-ci est à la température souhaitée et de travailler sous atmosphère contrôlée jusqu'à des températures de 1400 °C (Cf. Figure 2a) mesurées grâce à

un thermocouple placé près des résistances. Un système de manomètre, bulleur et débitmètre permet d'assurer un balayage dans le tube en alumine pendant les traitements thermiques, tout en contrôlant la pression et le débit de gaz utilisés. Les traitements thermiques ont été réalisés à une température de 1250 °C avec une circulation d'oxygène pur à un débit de 50 mL/min sous une pression de 1 bar. Un vide primaire est réalisé suite à un pompage d'environ 5 min, préalablement à l'introduction de l'oxygène dans l'enceinte du four. Depuis peu, un four tubulaire horizontal CERADEL a été acquis par l'équipe (Cf. Figure 2b). Ce four permet une utilisation sous un balayage de gaz (argon pur, oxygène pur ou mélanges des deux) et ce, pour des températures maximales de 1800 °C. La régulation de la température se fait sur le thermocouple placé à côté de l'échantillon dans le tube en alumine d'une longueur de 1200 mm et de 60 mm de diamètre. Des brides situées aux deux extrémités assurent une fermeture hermétique du tube et sont refroidies grâce à une circulation d'eau en circuit fermé. Outre des températures maximales différentes, les modes d'utilisation de ces fours n'ont pas été les mêmes au cours de ces travaux. En effet, la configuration du premier four permet une introduction des échantillons lorsque celui-ci est à la température souhaitée alors que pour ce qui est du four CERADEL, les échantillons sont placés dans le four dès le début du cycle thermique et subissent donc la rampe de montée en température (fixée à 300 °C/h).

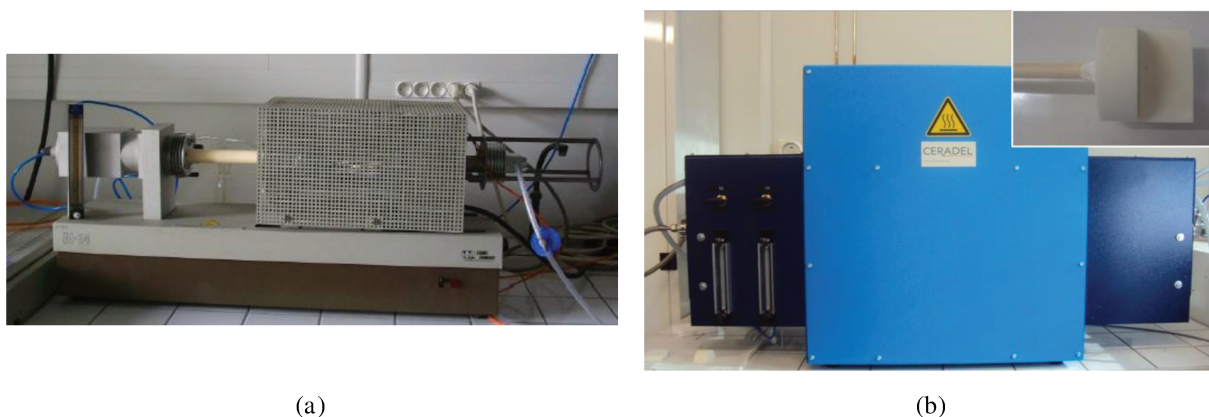


Figure 2 : photographies des fours utilisés pour les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée pour des températures allant *jusqu'à* (a) 1400 °C et (b) 1800 °C avec le porte-échantillon dédié.

Les échantillons traités dans l'un ou l'autre de ces deux fours ont ensuite été observés *ex situ* par microscopie à force atomique et étudiés par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante et diffraction de surface ; ces différentes techniques seront respectivement décrites dans les paragraphes III, II. 2) et II. 3) de ce chapitre. De plus, un four a été développé pour être implanté sur la ligne synchrotron BM02 où les campagnes d'expériences de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante sont menées (décrites au paragraphe

II. 2)) afin de pouvoir suivre, au travers de la modification du signal de diffusion centrale, l'évolution de la morphologie de surfaces vicinales d'alumine α pendant la durée d'un traitement thermique. Ce four prototype sera décrit dans le chapitre 4.

II. Analyses par les rayons X

Après une rapide présentation du rayonnement synchrotron, nous décrirons dans les paragraphes suivants les deux équipements mis en œuvre sur les grands instruments au cours de ces travaux. Il s'agit d'un dispositif couplé de diffraction et diffusion centrale sur la ligne BM02 à l'ESRF et du diffractomètre MED (pour Multi-Environnement Diffractometer en anglais) de la ligne SIXS à SOLEIL.

II. 1) Le rayonnement synchrotron

II. 1. 1) Principe et intérêts du rayonnement synchrotron

Les particules chargées, telles que les électrons, émettent, lorsqu'elles sont accélérées à des vitesses proches de la vitesse de la lumière, un rayonnement électromagnétique dès lors qu'elles sont soumises à une accélération. La lumière ainsi émise est appelée « rayonnement synchrotron » [3]. Ce rayonnement correspond à une perte d'énergie et était considéré, jusque dans les années 70, comme un rayonnement parasite observé au sein des accélérateurs de particules. Lorsque l'accélération des particules est importante, l'émission du rayonnement se fait de façon tangentielle à la trajectoire initiale des particules et le spectre ainsi obtenu est continu sur une plage de longueurs d'onde très large. Le faisceau créé peut alors être considéré comme « blanc ». Plus l'énergie des particules chargées sera importante plus l'énergie du rayonnement synchrotron qui en sera issu sera grande [3]–[5]. Une cinquantaine de sources synchrotrons sont disponibles à travers le monde (Cf. Figure 3). Au cours de ces travaux, les campagnes d'expériences ont été menées sur les deux sources de lumière synchrotron localisées en France : l'ESRF (pour European Synchrotron Radiation Facility en anglais) qui se situe à Grenoble et SOLEIL (pour Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE – pour *Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electro-magnétique*) qui est située en région parisienne. L'ESRF fonctionne à une énergie de 6 GeV, les faisceaux obtenus ont une gamme d'énergies comprises entre 3 keV et 100 keV [6].

L'énergie de fonctionnement à SOLEIL est de 2,75 GeV et correspond à une plage d'énergie de 3 eV à 15 keV [7]. L'ESRF permet donc d'avoir accès aux rayons X durs ($E > 10 \text{ keV}$) alors qu'à SOLEIL il est possible de travailler dans l'ultraviolet, l'infrarouge et avec des rayons X mous.



Figure 3 : sources synchrotrons dans le monde [5].

De nombreuses caractéristiques du rayonnement synchrotron expliquent le développement et l'utilisation de ces machines. En effet, comme mentionné précédemment, de larges spectres d'énergie sont accessibles et peuvent s'étendre, suivant les sources de lumière considérées, du domaine de l'infrarouge à celui des rayons X durs, ce qui correspond à des énergies comprises entre 0,25 eV à 100 keV (ou à des longueurs d'onde allant de 5 μm à 0,012 nm). De plus, les faisceaux disponibles sur ces sources de lumière sont très intenses. La Figure 4 présente l'évolution, en fonction du temps, de la brillance des sources de rayons X [8], définie comme étant le nombre de photons émis par seconde, par millimètre carré et par unité d'angle solide pour une bande passante en longueur d'onde $\Delta\lambda/\lambda$ de 0,01 et s'exprimant généralement en photons/s/mm²/mrad²/0,1% $\Delta\lambda/\lambda$. Un faisceau de rayons X produit sur un montage de laboratoire a une brillance de 10^7 à 10^8 alors que sur synchrotron la brillance peut atteindre 10^{20} (Cf. Figure 4). Une telle valeur est en partie due au fait que les faisceaux issus des sources synchrotrons sont très peu divergents : dans le plan vertical, la divergence est de l'ordre de 0,1 à 1 mrad et elle est de quelques milliradians dans le plan horizontal [4]. Une focalisation des faisceaux adaptée aux expériences envisagées peut donc être obtenue en utilisant les dispositifs optiques adéquats. La taille du faisceau, variable d'une ligne à l'autre

suivant la technique d'analyse développée et les applications visées, est comprise entre 30 nm et 150 nm. Enfin, il est important de noter que, de par le fait que la circulation des particules se fait sous forme de paquets, le rayonnement synchrotron est pulsé. La longueur d'un paquet et la distance entre deux paquets successifs définissent respectivement la durée et la fréquence des impulsions. La durée d'impulsion varie de la dizaine de picosecondes à la nanoseconde et la fréquence est comprise entre le mégahertz et la dizaine de mégahertz [4]. Cette caractéristique est utilisée par certaines techniques d'analyse utilisant la nature pulsée du rayonnement synchrotron pour des études « en temps résolu » pour lesquelles la durée de la mesure est suffisamment courte pour permettre un suivi de phénomènes donnés, tels que par exemple pour l'observation de cinétiques très rapides, de déformations des molécules ou des protéines [9].

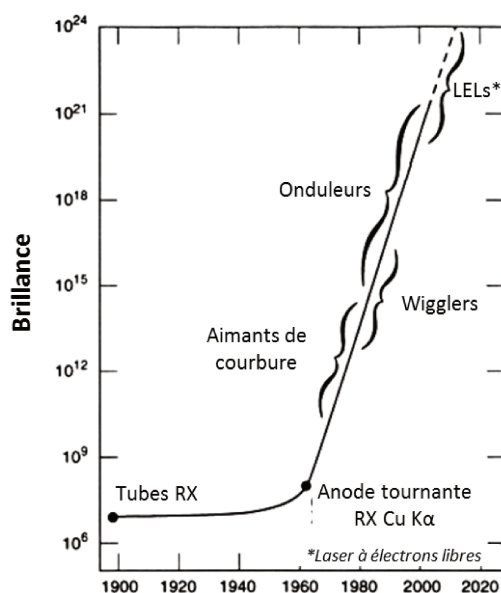


Figure 4 : évolution de la brillance des sources de rayons X [8].

Ces différentes caractéristiques font que de nombreuses techniques utilisant les rayons X peuvent être mises en œuvre sur les différentes lignes de lumière d'un synchrotron. Ainsi, il existe des lignes qui utilisent des techniques de diffraction, de diffusion, de réflectivité ou d'absorption des rayons X et qui permettent donc d'avoir des informations structurales sur les échantillons. Certaines lignes sont, quant à elles, spécialisées en fluorescence X ou en spectroscopie infrarouge, UV ou X, qui sont des techniques permettant de faire de la caractérisation chimique. Enfin, des analyses électroniques ou magnétiques, de l'imagerie ou encore de la tomographie peuvent aussi être réalisées sur d'autres lignes. Le rayonnement

synchrotron peut donc être utilisé dans divers domaines tels que la biologie, la chimie, la physique, les sciences de la terre, etc.

II. 1. 2) Production du rayonnement synchrotron

La Figure 5 présente de façon schématique les différentes parties d'un synchrotron permettant la production du rayonnement synchrotron [7] ainsi que les principales caractéristiques de ces différents éléments pour les deux sources de lumière françaises [4],[5]. Tout d'abord, des électrons, produits par un canon à électrons, sont accélérés dans un accélérateur linéaire appelé « Linac » et numéroté 1 sur la Figure 5. Ces électrons sont ensuite insérés dans le « booster », un accélérateur circulaire (numéroté 2 sur la Figure 5). Les électrons vont circuler dans le booster et vont être accélérés pour atteindre des énergies très élevées (2,75 GeV pour le cas de SOLEIL et 6 GeV pour l'ESRF). Une fois cette énergie atteinte, les électrons vont alors pouvoir être injectés dans l'anneau de stockage (numéroté 3 sur la Figure 5). Une fois dans l'anneau de stockage, les électrons vont circuler pendant plusieurs heures, dans un tube fermé et sous un vide de l'ordre de 10^{-12} bar. Ce vide poussé est nécessaire pour avoir une durée de vie du faisceau la plus longue possible. Malgré tout, pour ce qui est de l'ESRF, environ 30 % de l'intensité du faisceau est perdue toutes les 8 h dans l'anneau de stockage ; des réinjections d'électrons sont alors nécessaires pour rétablir l'intensité initiale du faisceau. A SOLEIL, en revanche, le mode de fonctionnement du synchrotron est différent puisque les réinjections des électrons se font de façon continue. Il est possible de préparer de nouveaux électrons à réinjecter dans l'anneau de stockage tout en maintenant le fonctionnement du synchrotron grâce au booster.



Figure 5 : schéma des différents éléments d'un synchrotron [7] et quelques-unes de leurs caractéristiques pour l'ESRF et SOLEIL [4],[5] avec E : énergie, L : longueur et P : périmètre.

L'anneau de stockage, représenté de façon schématique sur la Figure 6a, est constitué d'une succession de parties droites et de parties courbes. Dans les sections courbes de l'anneau de stockage se retrouvent les « éléments magnétiques de courbure » (également appelés « dipôles » ou « aimants de courbure » et souvent notés BM pour Bending Magnet en anglais). Leur rôle est de guider la trajectoire des électrons pour les faire tourner en rond. En effet, la présence d'un champ magnétique, perpendiculaire à leur trajectoire, courbe la trajectoire, initialement rectiligne, des électrons qui perdent alors de l'énergie en émettant un rayonnement électromagnétique tangent à leur trajectoire initiale. Les « éléments d'insertion », quant à eux, sont situés dans les parties droites de l'anneau de stockage. Le champ magnétique sinusoïdal présent dans ces dispositifs ondule la trajectoire des électrons lorsqu'ils les traversent conduisant ainsi à l'émission d'un rayonnement. Il existe deux types d'éléments d'insertion : les « onduleurs » et les « wigglers ». Dans le cas d'un wiggler, les oscillations de la trajectoire du faisceau d'électrons, par rapport à l'axe de la section droite, sont grandes. Les faisceaux issus des wigglers sont, comme les spectres d'émission d'un aimant de courbure, continus en énergie mais possèdent une brillance plus grande (Cf. Figure 6b) et sont décalés vers les courtes longueurs d'ondes. Pour ce qui est des onduleurs, les électrons oscillent en s'écartant peu de leur trajectoire et des phénomènes d'interférence sont obtenus. De ce fait, certaines longueurs d'ondes sont favorisées et le spectre d'émission à l'issue d'un onduleur est un spectre de raies (Cf. Figure 6b) [10]. Les faisceaux produits sont ensuite distribués sur les différentes lignes de lumière (numérotées 4 sur la Figure 5). Des cavités accélératrices sont également présentes sur l'anneau de stockage (Cf. Figure 6a) et permettent de restituer une partie de l'énergie perdue par la production de lumière synchrotron, lors de chaque passage du faisceau d'électrons.

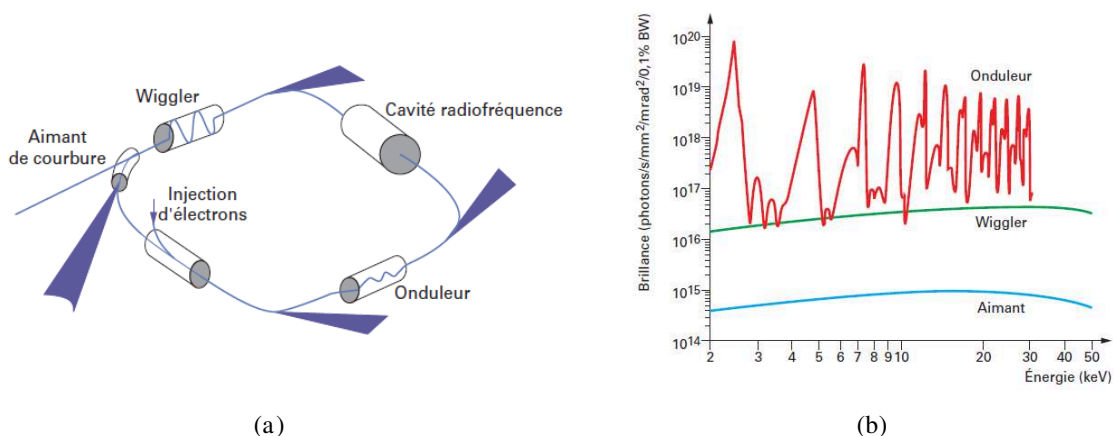


Figure 6 : (a) représentation schématique d'un anneau de stockage et (b) comparaison des spectres d'émission d'un onduleur, wiggler et aimant de courbure [4].

II. 2) Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante

La description de la ligne de lumière synchrotron et le montage utilisés lors des campagnes d'expériences de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante sont présentés dans la première partie du paragraphe suivant. La méthode d'orientation des surfaces vicinales de saphir mise en œuvre au cours de ces travaux sera décrite dans la seconde partie.

II. 2. 1) Montage utilisé

Les différentes campagnes d'expérience de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante ont toutes été réalisées à l'ESRF sur la ligne française BM02 ou D2AM (pour Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueurs d'onde). Cette ligne de lumière, dédiée à des études structurales, est installée à la sortie d'un élément de courbure et propose une plage d'énergies comprises entre 5 et 25 keV. L'optique de la ligne (Cf. Figure 7) est constituée d'un monochromateur à deux réflexions de Si(111) et de deux miroirs. Ces différents éléments permettent d'obtenir une focalisation horizontale et verticale du faisceau de rayons X avec une haute résolution en énergie $\Delta E/E$ de 10^{-4} [11]. Au fil des différentes campagnes d'expériences, la configuration de la partie expérimentale de la ligne de lumière a été modifiée plusieurs fois afin d'optimiser au mieux les conditions d'observation du signal de diffusion et de permettre une orientation précise des surfaces des échantillons étudiés. Nous ne présenterons donc ici que la configuration finale du montage.

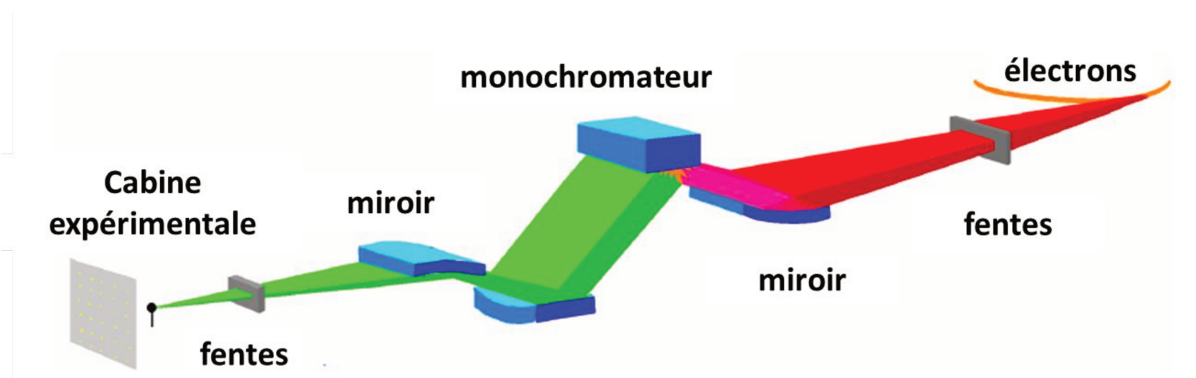


Figure 7 : schéma de l'optique de la ligne de lumière BM02 à l'ESRF [11].

L'échantillon est positionné sur un goniomètre de type Kappa, équipé d'une tête goniométrique motorisée, permettant des rotations avec une précision de $0,001^\circ$ (Cf. Figure

8). Dans le cadre du projet QMAX, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-09-NANO-031), la ligne BM02 a récemment été équipée par ce goniomètre qui, grâce à la présence de deux berceaux croisés χ_1 et χ_2 sur la tête goniométrique motorisée, rend possible une orientation très précise de n'importe quel type de surface [12]. Enfin, la translation Z (Cf. Figure 8), située sous les deux berceaux, sert à déplacer l'ensemble lors des réglages, afin de positionner l'échantillon dans le faisceau de rayons X incident.

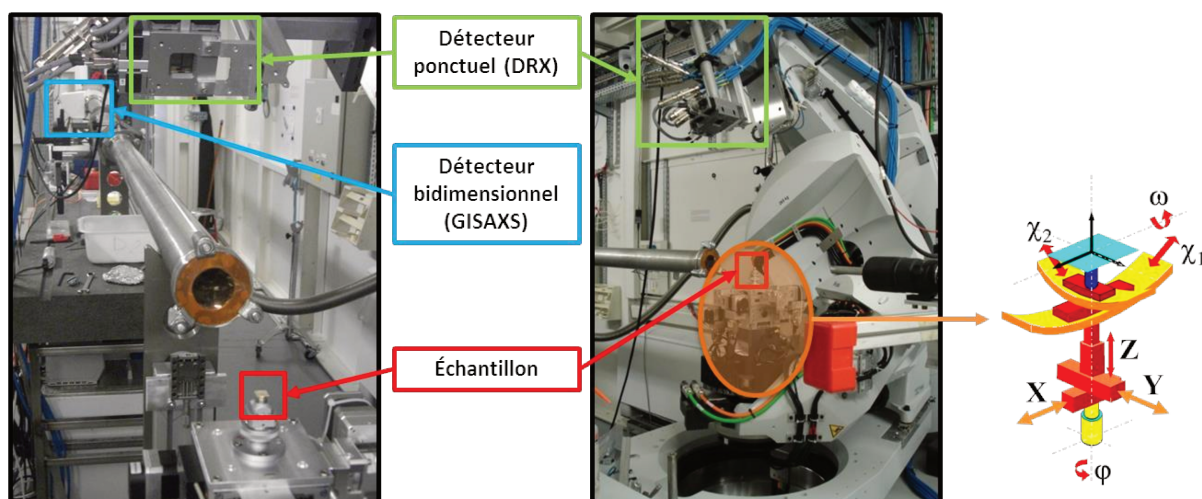


Figure 8 : photographies du montage de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante et schéma de la tête goniométrique utilisés sur la ligne BM02 de l'ESRF.

Comme indiqué dans le chapitre précédent, le faisceau incident et les faisceaux réfléchis par la surface sont arrêtés par un puits (beam stop) positionné à l'origine du réseau réciproque. De plus, étant donné que la position des tiges de diffusion est inversement proportionnelle à la période observée [13], plus la période observée augmente plus les tiges de diffusion se rapprochent de l'origine du réseau réciproque. De ce fait, il se peut que le signal expérimental soit en partie ou complètement masqué par le beam stop, ce qui rend les analyses délicates. Pour ces échantillons, l'objectif est donc d'essayer d'écarter les tiges de diffusion en diminuant l'énergie du faisceau de rayons X incident et en augmentant la distance entre l'échantillon et le détecteur. Cependant, d'un point de vue pratique, une diminution de l'énergie entraîne également une diminution de l'intensité du faisceau et donc des temps de comptage pour l'enregistrement du signal plus longs seront alors nécessaires pour compenser cette perte de photons. Ces considérations impliquent donc qu'un compromis est nécessaire pour diminuer le plus possible l'énergie du faisceau tout en maintenant des temps de pose raisonnables (de l'ordre de 30 secondes par cliché au maximum).

Par exemple, lors de la toute première campagne d'expériences de diffusion centrale, réalisée antérieurement aux travaux présentés ici, des substrats avec des angles de miscut m_1 de 1° et de 5° , tous deux traités pendant 16 h à 1250°C sous air, avaient été étudiés par GISAXS. La distance D entre l'échantillon et le détecteur était alors de 2620 mm et l'énergie du faisceau de rayons X était $E = 10\text{ keV}$ [14],[15]. Ces deux échantillons ont à nouveau été étudiés par GISAXS après l'agrandissement de la cabane expérimentale, réalisé dans le cadre du projet QMAX, avec la dernière configuration du montage pour laquelle la distance entre l'échantillon et le détecteur était cette fois-ci de $D = 5235\text{ mm}$ et l'énergie du faisceau de rayons X était de $E = 8\text{ keV}$. Les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux, enregistrés dans le cas où les bords de marches et la direction du faisceau de rayons X incident sont parallèles, pour ces deux échantillons et dans chacune de ces deux configurations du montage, sont présentés sur les Figure 9b et 9c avec les images AFM de ces deux échantillons (Cf. Figure 9a). Les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés à $D = 2620\text{ mm}$ et $E = 10\text{ keV}$ ne présentent pas les tiges de diffusion caractéristiques d'une surface organisée de façon périodique (Cf. Figure 9b). Pourtant, les images de microscopie à force atomique des mêmes échantillons semblent bien montrer que les marches sont organisées périodiquement, comme le traduit la présence d'harmoniques sur les fonctions d'autocorrélation obtenues pour ces deux images (Cf. Figure 9a). En revanche, pour une distance D de 5235 mm et une énergie E de 8 keV des tiges de diffusion sont clairement visibles pour chacun des deux échantillons (Cf. Figure 9c). Cette observation permet de conclure que les surfaces des deux échantillons sont organisées de façon périodique et notamment de mesurer cette période.

Au cours de ces travaux, l'ensemble des expériences a été mené en utilisant le couplage de la diffraction des rayons X « classique » avec la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante, possible grâce à la configuration de la ligne BM02. Ainsi, l'intensité diffusée par GISAXS a été mesurée par un détecteur bidimensionnel (XPAD), placé à une distance de 5235 mm de l'échantillon. D'autre part, un détecteur ponctuel situé sur le bras de détection a, quant à lui, été utilisé pour les mesures d'intensité diffractée nécessaire à la procédure d'orientation de l'échantillon par DRX, selon une méthode mise en place dans le cadre de l'étude des surfaces vicinales de saphir et présentée par la suite.

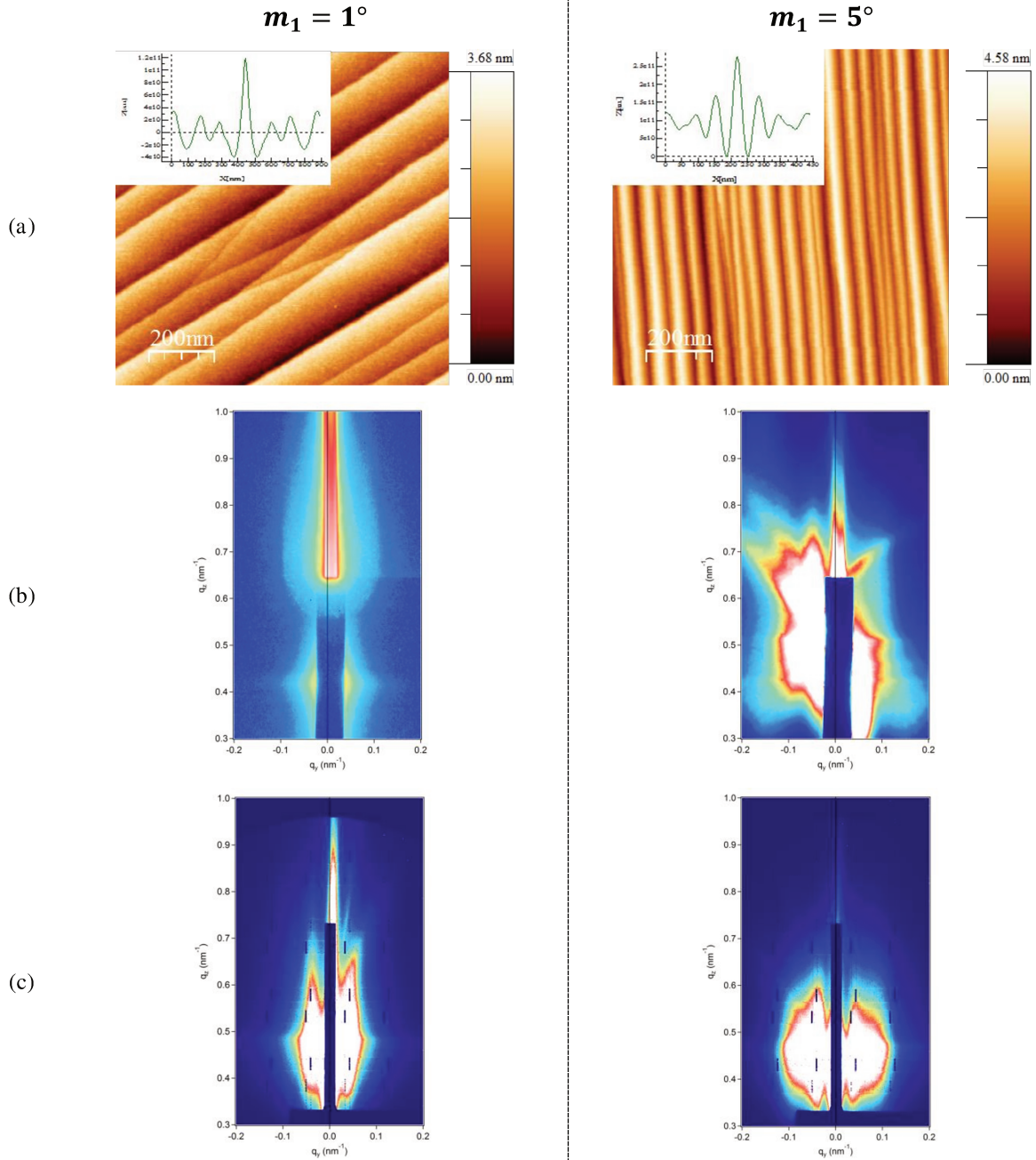


Figure 9 : résultats obtenus pour des surfaces vicinales de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 1° et 5° , traitées à 1250°C pendant 16 h sous air. (a) Images AFM et clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés avec (b) $D = 2620$ mm et $E = 10$ keV et (c) $D = 5235$ mm et $E = 8$ keV.

Dans le cas de surfaces ayant des morphologies anisotropes, comme c'est le cas pour les surfaces vicinales, la forme du signal de diffusion obtenu par GISAXS dépend considérablement de l'orientation des objets présents à la surface par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident [16]. Il est donc très important de connaître l'orientation des bords de marches, présentes sur une surface vicinale, par rapport à la direction du faisceau incident et ce, avec la plus grande précision possible. De plus, ces campagnes d'expériences

permettent de reconstruire la distribution tridimensionnelle de l'intensité diffusée autour de l'origine du réseau réciproque grâce à l'enregistrement de l'évolution du signal de diffusion en fonction de la rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface moyenne. Un point de repère pour cette rotation, repérée par l'angle φ sur la Figure 8, est donc nécessaire afin de pouvoir comparer entre eux des résultats obtenus pour des échantillons différents. Les paragraphes suivants détaillent les différentes étapes de cette procédure d'orientation qui, en combinant la diffraction des rayons X et la tête goniométrique motorisée de la ligne BM02, permet de déterminer une origine de la rotation φ avec une précision de $0,05^\circ$. Cette méthode d'alignement de la surface est donc bien plus précise que les méthodes classiques d'alignement de l'échantillon utilisant généralement un laser.

II. 2. 2) Méthode d'orientation des surfaces vicinales de saphir

Détermination de l'origine de la rotation φ par DRX

La procédure qui a été développée pour l'orientation de la surface vicinale se fait en plusieurs étapes en utilisant la diffraction des rayons X de deux familles de plans différentes¹. L'échantillon est tout d'abord placé manuellement sur le goniomètre de telle sorte que les bords du substrat soient à peu près parallèles aux axes de rotation des deux berceaux croisés χ_1 et χ_2 et que l'axe de rotation de l'un des berceaux soit colinéaire à la direction du faisceau de rayons X incident, par exemple χ_1 sur la Figure 10a.

La première étape concerne l'orientation de la normale aux plans (006) de l'alumine α par rapport à l'axe de rotation φ . L'objectif est de positionner ces deux directions colinéaires l'une avec l'autre. Dans un premier temps, la surface moyenne de l'échantillon est horizontale et les deux berceaux χ_1 et χ_2 sont réglés à 0° . La présence de la surface vicinale découpée avec un angle de miscut m_1 a pour conséquence que les plans (006) sont inclinés par rapport à la surface moyenne. De ce fait, l'angle d'incidence, noté ω sur la Figure 10b, conduisant à la diffraction par la famille de plans (006), doit prendre en compte la valeur de l'angle de miscut m_1 (comme indiqué précédemment dans le paragraphe I. 1)). Ensuite, pour l'étape suivante, l'angle de miscut est « compensé » sur le berceau dont l'axe de rotation est

¹ Nous pouvons noter que, sur le montage utilisé, cette procédure n'est applicable que pour des substrats découpés avec des angles de miscut m_1 inférieurs à 11° .

perpendiculaire à la direction du faisceau de rayons X incident (ici le berceau χ_2 , Cf. Figure 10a). Cette rotation du berceau permet de positionner les plans (006) perpendiculairement à l'axe de rotation φ . Le pic de diffraction des plans (006) est alors obtenu pour un angle d'incidence ω correspondant exactement à l'angle de Bragg de la famille de plans (006), noté $\theta_{(006)}$ sur la Figure 10c, et qui a pour valeur $20,967^\circ$ ². De cette façon, l'axe de rotation φ est bien colinéaire à la normale aux plans (006) et cette orientation sera conservée pour toute rotation de l'échantillon autour de l'axe φ à condition de ne pas modifier les réglages des berceaux.

L'objectif de la seconde étape est de se repérer dans le plan. L'orientation dans le plan constituant les terrasses des surfaces vicinales, est alors déterminée en faisant diffracter une seconde famille de plans, non parallèles avec les plans (006). En effet, la diffraction de ces plans inclinés ne sera observée que lorsqu'ils seront en position de Bragg et cette condition ne pourra être obtenue que pour une position en φ particulière. Cela implique qu'une légère rotation autour de la normale aux plans (006) entraînera alors la disparition de la diffraction par cette seconde famille de plans. Selon la procédure développée au cours de ces travaux, **il a été décidé de placer l'origine de la rotation angulaire sur la position en φ où l'intensité diffractée par les plans inclinés est maximale**. Les plans choisis ici sont les plans (1112) de l'alumine α . L'angle entre les plans (006) et les plans (1112), noté δ sur la Figure 10d, peut être calculé grâce aux relations cristallographiques de la maille du saphir et vaut $24,466^\circ$. Les positions des deux berceaux croisés χ_1 et χ_2 ne sont pas modifiées afin de conserver l'orientation des plans (006), obtenue à l'issue de l'étape précédente, et dans ce cas, la diffraction de la famille de plans (1112) sera donc obtenue pour une valeur de l'angle d'incidence ω égale à $\theta_{(1112)} - \alpha$, où $\theta_{(1112)}$ est l'angle de Bragg de la famille de plans (1112) d'une valeur de $51,837^\circ$ (Cf. Figure 10d).

² Pour la dernière configuration du montage, l'énergie a été fixée à 8 keV soit une longueur d'onde de $1,54963 \text{ \AA}$. De ce fait, toutes les valeurs des angles de diffraction indiquées dans la suite de ce chapitre seront données dans le cas d'un faisceau de rayons X possédant une énergie de 8 keV.

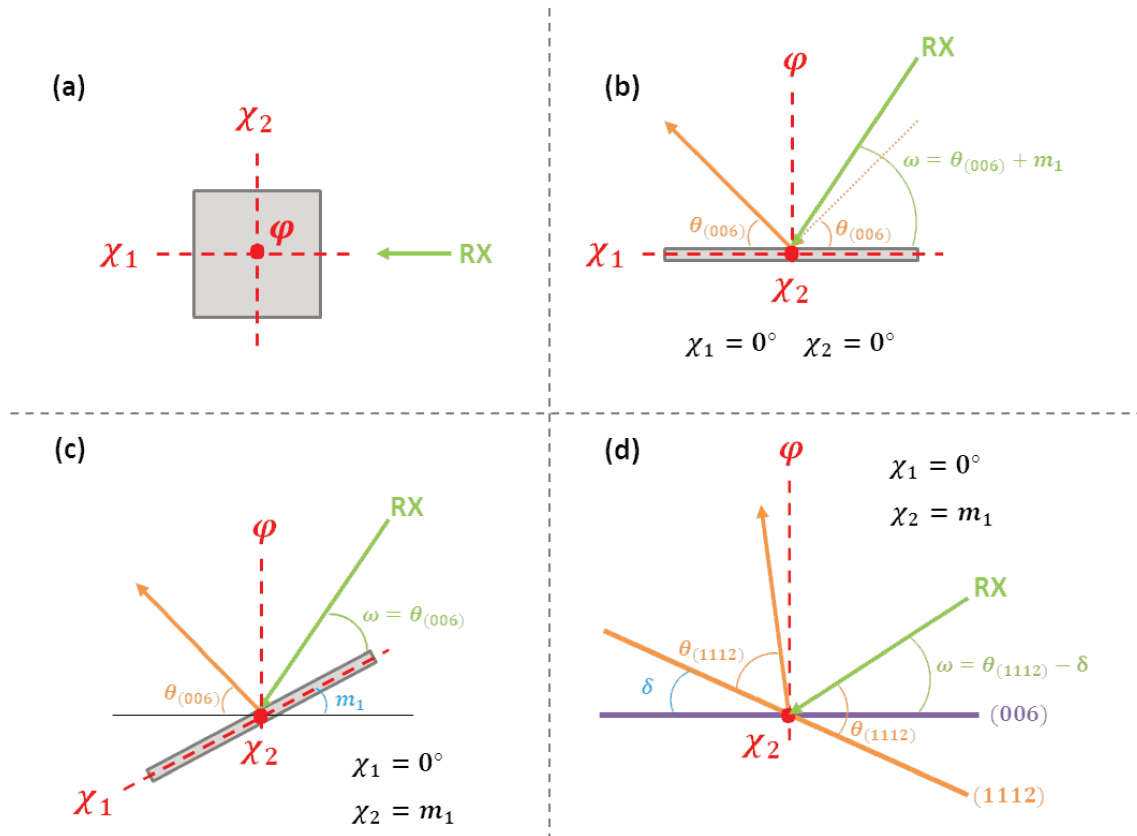


Figure 10 : schémas des différentes étapes de l'orientation de l'échantillon par diffraction des rayons X : (a) vue de dessus du positionnement du substrat sur la tête goniométrique (b) et (c) vues de profil lors de la diffraction des plans (006) et (d) lors de la diffraction des plans (1112).

L'origine de la rotation autour de l'axe, c'est-à-dire la position pour laquelle la valeur de φ sera fixée à 0° , est choisie comme étant la valeur de φ correspondant au centre de la distribution de l'intensité diffractée par les plans (1112) (Cf. Figure 11a). La largeur à mi-hauteur de ce pic nous permet d'estimer la précision de l'orientation dans le plan de la surface de l'échantillon. L'intersection des plans (006) et des plans (1112) correspondant à la direction cristallographique $[1\bar{1}0]$ de l'alumine α . **Cette méthode d'orientation de la surface conduit donc à aligner, en $\varphi = 0^\circ$, la direction du faisceau de rayons X incident avec la direction cristallographique $[110]$ de l'alumine α** (Cf. Figure 11b). De plus, la détermination de l'angle entre $\varphi = 0^\circ$ et la valeur de l'angle φ pour laquelle un signal de diffusion GISAXS sera mesuré permettra donc de vérifier la direction de coupe de la surface vicinale.

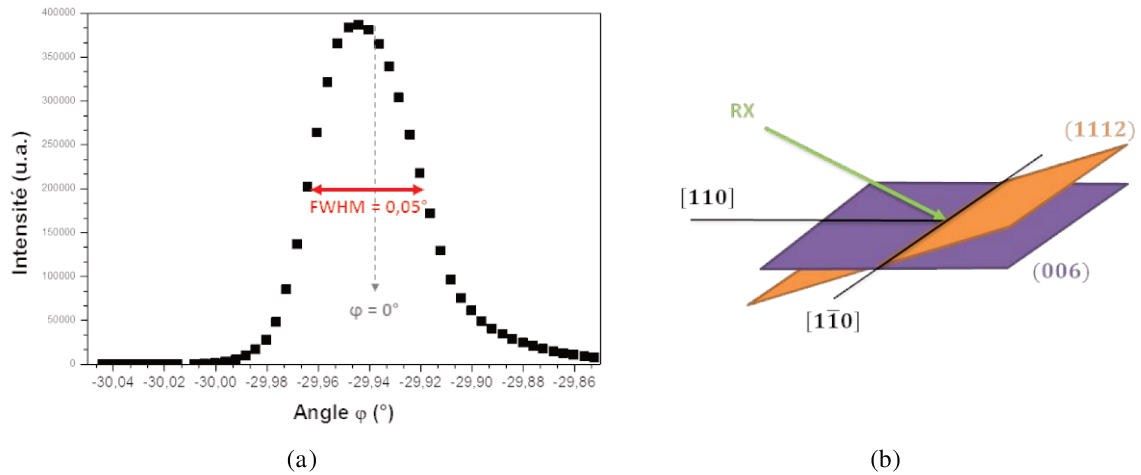


Figure 11 : (a) intensité diffractée par les plans (1112) en fonction de la valeur de l'angle φ et (b) schéma de la direction du faisceau de rayons X incident par rapport à deux directions cristallographiques particulières de l'alumine α dans le cas où la valeur de l'angle de rotation φ est de 0° .

Positionnement de la surface pour l'acquisition du signal de diffusion

L'objectif de la dernière étape est de régler les berceaux du goniomètre afin de positionner l'échantillon de telle sorte que l'angle d'incidence sur la surface moyenne reste constant tout au long de l'enregistrement des clichés GISAXS en fonction de la rotation autour de l'angle φ . En effet, comme l'illustre la Figure 12, une variation de la valeur de l'angle d'incidence entraîne une variation de la position du maximum d'intensité des tiges de diffusion le long de l'axe vertical \vec{q}_z . De ce fait, si tous les clichés expérimentaux ($q_y; q_z$) ne sont pas enregistrés avec la même valeur d'angle d'incidence sur la surface moyenne, la reconstruction de la distribution d'intensité, obtenue par la rotation autour de l'axe φ , sera faussée. Dans cette partie, il s'agit donc de **positionner l'axe de rotation φ colinéaire à la normale à la surface vicinale moyenne**. Pour cela, les positions des deux berceaux croisés χ_1 et χ_2 sont tout d'abord remises à zéro et l'évolution de l'intensité réfléchie en fonction de la valeur de l'angle d'incidence sur la surface est mesurée pour différentes positions en φ .

Etant donné qu'au début de la procédure d'orientation l'échantillon est positionné manuellement, la normale à la surface n'est pas parfaitement alignée avec l'axe de rotation φ , de ce fait, le maximum d'intensité dû à la réflexion du faisceau de rayons X incident ne sera a priori pas observé pour des valeurs d'angle d'incidence identiques suivant la position en φ . Le réglage des berceaux croisés χ_1 et χ_2 permet alors de modifier le positionnement de la surface par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident avec pour objectif que, quelle que soit la direction considérée (c'est-à-dire quelle que soit la valeur de l'angle φ), le pic de réflexion soit toujours à la même valeur. Ces mesures reviennent donc à aligner

parfaitement la normale à la surface vicinale moyenne de l'échantillon considéré avec l'axe de rotation φ .

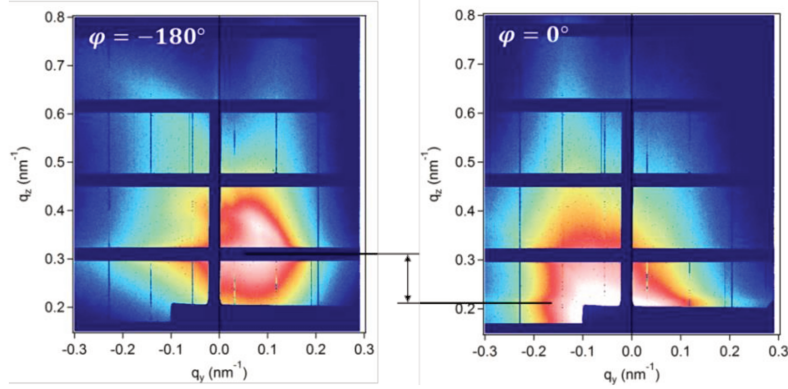
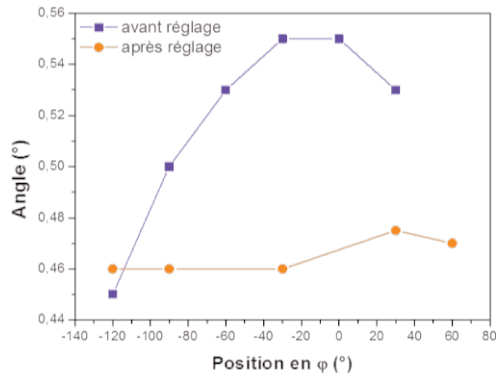
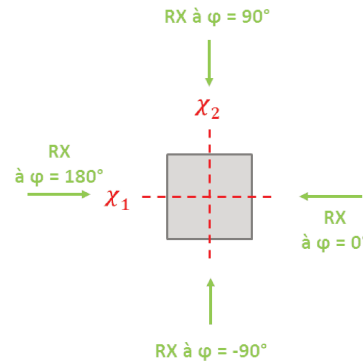


Figure 12 : clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés pour deux positions en φ différentes dans le cas où l'angle d'incidence varie avec l'angle φ à cause d'un mauvais réglage des deux berceaux croisés χ_1 et χ_2 .

La Figure 13a illustre cette méthode et représente la mesure de la position de l'angle d'incidence pour laquelle l'intensité du pic de réflexion est maximale en fonction de la rotation en φ et ce, avant et après le réglage des berceaux. Enfin, en supposant que les axes de rotation des deux berceaux sont positionnés par rapport aux bords de l'échantillon comme sur le schéma de la Figure 10b, alors l'ajustement de la valeur de l'angle mesuré aux positions $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 180^\circ$ se fera en modifiant uniquement la valeur du berceau χ_2 et l'ajustement aux positions $\varphi = -90^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$ sur le berceau χ_1 seulement (Cf. Figure 13b).



(a)



(b)

Figure 13 : (a) exemples de mesures de la valeur de l'angle d'incidence pour laquelle l'intensité du pic de réflexion est maximale en fonction de la rotation en φ , avant et après le réglage des berceaux croisés χ_1 et χ_2 et (b) schéma montrant le positionnement des axes de rotation des deux berceaux par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident pour différentes valeurs de l'angle de rotation φ .

II. 3) Diffraction de surface

Les paragraphes suivants sont consacrés, à la description d'une part de la ligne de lumière synchrotron et du montage utilisés pour l'acquisition des données de diffraction de surface et d'autre part des échantillons étudiés et des nœuds observés au cours de ces travaux.

II. 3. 1) Montage utilisé

Les expériences de diffraction de surface ont été réalisées à SOLEIL sur la ligne SIXS (pour Surfaces Interfaces X-ray Scattering en anglais) dont l'énergie du faisceau de rayons X incident peut être choisie entre 5 et 20 keV. L'optique de cette ligne, présentée de façon schématique sur la Figure 14, est constituée d'un monochromateur double en Si(111) et de deux miroirs [17]. Etant donné que cette ligne est installée après un onduleur, l'intensité reçue par le premier cristal du monochromateur est très importante, celui-ci doit donc être refroidi par un système cryogénique. Le premier miroir permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon et le second a une fonction différente selon la géométrie expérimentale utilisée. Deux diffractomètres sont disponibles sur cette ligne : l'un est appelé MED (pour Multi-Environment Diffractometer en anglais) et l'autre est appelé UHV (pour Ultra High-Vacuum en anglais). Ces deux dispositifs permettent d'ajouter divers environnements pour la réalisation de synthèses suivies in situ par GIXD et/ou GISAXS ; les expériences impliquant des méthodes nécessitant des conditions d'ultra vide sont réalisées sur le diffractomètre UHV [17].

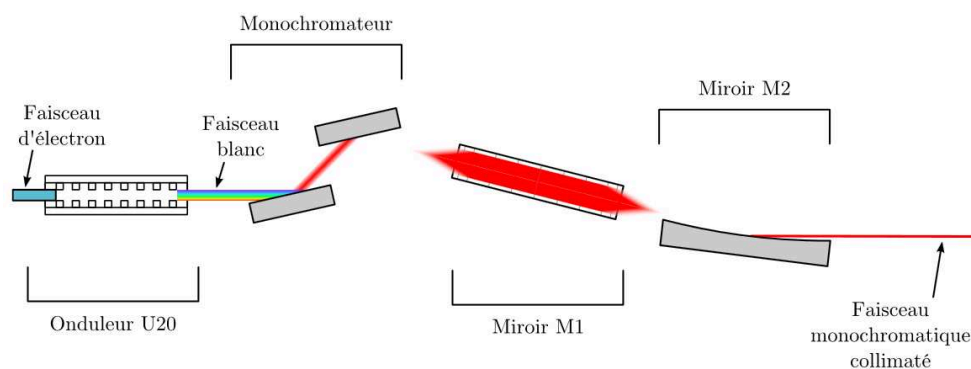


Figure 14 : *schéma de l'optique de la ligne de lumière SIXS à SOLEIL* [17].

Deux campagnes d'expériences de diffraction de surface ont été réalisées sur cette ligne au cours de ces travaux. Pour la première, l'énergie du faisceau de rayons X a été fixée à

8 keV et l'angle d'incidence a été réglé à $0,35^\circ$ et pour la seconde, l'énergie était de 12 keV avec un angle d'incidence de $0,25^\circ$. Comme indiqué dans le premier chapitre, l'angle critique α_c d'un matériau varie avec l'énergie. Pour l'alumine α , l'angle critique vaut $0,20^\circ$ et $0,30^\circ$ pour des faisceaux de rayons X ayant une énergie de 12 keV et 8 keV respectivement [18]. Pour ces deux campagnes, l'acquisition des données a donc toujours été réalisée en prenant un angle d'incidence $\alpha_i = \alpha_c + 0,05^\circ$. L'échantillon est positionné sur le dispositif MED en géométrie verticale. Les directions cristallographiques sont définies en utilisant le système de coordonnées de la maille hexagonale de l'alumine α , définie par les paramètres de maille $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 4,7588 \text{ \AA}$ et $|\vec{c}| = 12,992 \text{ \AA}$ [19],[20]. Dans le réseau réciproque, les normes des vecteurs de la base sont donc $|\vec{a}^*| = |\vec{b}^*| = 0,24265 \text{ \AA}^{-1}$ et $|\vec{c}^*| = 0,07697 \text{ \AA}^{-1}$. Le réglage du diffractomètre se fait à partir de la symétrie et des paramètres de maille de l'alumine α et de l'optimisation de la diffraction de quelques familles de plans conduisant à la génération d'une matrice d'orientation. Comme mentionné dans le chapitre 1, plusieurs orientations de la maille triple hexagonale par rapport à la maille rhomboédrique sont possibles pour décrire l'alumine α (Cf. paragraphe II.1.1.iii) du chapitre 1). L'orientation des surfaces vicinales d'alumine α a été réalisée en vérifiant les extinctions des certaines familles de plans afin de choisir de se placer, comme indiqué dans le premier chapitre, dans le cas R1 du sens direct [21]. Ainsi, grâce à la matrice d'orientation, il sera alors possible de positionner l'échantillon afin de faire diffracter n'importe quelle famille de plans accessible. L'intensité diffractée a été enregistrée avec un détecteur ponctuel placé à environ 2 m de l'échantillon.

II. 3. 2) Echantillons observés et nœuds étudiés

Au cours de cette étude, différents échantillons correspondant à différents états des surfaces vicinales d'alumine α ont été caractérisés ex situ par diffraction de surface. Tout d'abord, une surface d'alumine α taillée parallèlement aux plans (006), c'est-à-dire découpée avec des angles m_1 et m_2 nuls, a été caractérisée. Cet échantillon a été étudié afin d'avoir un état de référence. En effet, les données enregistrées pour ce premier échantillon ont notamment été comparées à celles obtenues pour une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 10° par rapport aux plans cristallographiques (001) et un angle d'azimut m_2 nul et non traitée thermiquement. La comparaison de ces résultats permettra alors de déterminer l'influence de la découpe du substrat conduisant à la création d'une surface vicinale, c'est-à-dire l'influence de la présence de marches non ordonnées sur le

signal de diffraction expérimental enregistré. Les autres substrats étudiés sont également des surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 10° par rapport aux plans cristallographiques (001) et un angle d'azimut m_2 nul mais ont, quant à eux, été traités à 1250°C sous oxygène pendant des durées variables (à savoir 8 h, 16 h, 32 h et 96 h) et présentent donc des organisations de surface différentes. Ainsi, l'influence de la mise en ordre des marches sur le signal de diffraction pourra être obtenue en comparant les données de la surface vicinale brute et celle traitée pendant 8 h. Enfin, l'étude de l'ensemble des échantillons traités à 1250°C sous oxygène pendant des durées variables a permis d'observer l'influence de la durée du traitement thermique sur la morphologie de la surface.

Pour ces échantillons, des cartographies bidimensionnelles de la diffusion autour de différents nœuds du réseau réciproque ont été enregistrées. Le détecteur bidimensionnel n'était pas disponible lors de nos campagnes expérimentales, des séries de scans monodimensionnels ont donc dû être enregistrées afin de reconstituer les cartes d'intensité autour du nœud considéré, dans les plans (hk) , (hl) ou (kl) . De plus, étant donné que l'intensité au centre d'un nœud est naturellement beaucoup plus élevée que l'intensité diffusée présente autour du nœud considéré [22], certaines cartes ont dû être réalisées en plusieurs fois, en adaptant le nombre de filtres sur le détecteur suivant la zone cartographiée.

III. Observations par microscopie à force atomique

Les microscopies en champ proche (SPM pour Scanning Probe Microscopy en anglais) sont des techniques relativement récentes qui constituent toute une famille de méthodes. Le principe est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde et d'enregistrer des interactions physiques à courtes distances entre cette sonde et la surface, d'où le nom de champ proche. La surface est imagée à partir de cartographies de la mesure de ces interactions. L'analyse des images permet d'étudier la morphologie de la surface observée. L'intérêt des microscopies en champ proche est donc de fournir des informations de surface et ce, jusqu'à l'échelle atomique [23].

Le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy en anglais) est le premier microscope en champ proche à avoir été développé en 1981 par G. Binnig et H. Rohrer qui ont reçu un prix Nobel en 1986 pour leurs travaux dans ce domaine [24]. Ce

microscope repose sur des interactions de type électrique. En effet, les images sont réalisées à partir de la mesure d'un courant qui passe par effet tunnel entre la surface de l'échantillon et une pointe placée à quelques angströms de cette surface. Le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais) date de 1985 et repose, quant à lui, sur la mesure de forces mécaniques présentes entre les atomes constituant la surface de l'échantillon et ceux de la pointe de la sonde du microscope. L'avantage de l'AFM est qu'il est particulièrement adapté pour l'observation de surfaces isolantes qui ne sont alors pas observables par STM.

Les surfaces de saphir étant isolantes, nous nous intéresserons donc plus particulièrement, dans les paragraphes suivants, au fonctionnement de l'AFM. Différents environnements pour l'observation par microscopie à force atomique peuvent être envisagés. En effet, le vide n'étant pas nécessaire, l'acquisition des images se fait généralement sous air et à température ambiante. Néanmoins, des dispositifs adaptés permettent de réaliser des observations à des températures contrôlées, que ce soit à faible [25] ou à haute température [26]. Les travaux sous ultra vide, dans le but par exemple de limiter les contaminations potentielles de surface, ou dans d'autres conditions extérieures, tel que par exemple des études sous pression [27], ne sont pas non plus exclues. Enfin, des observations en milieu liquide peuvent également être mises en place et présentent l'avantage de minimiser au maximum les forces appliquées sur l'échantillon [28]. De ce fait, l'AFM en voie liquide possède donc par exemple des applications dans le domaine de la biologie et peut également permettre de mesurer les forces présentes dans des suspensions colloïdales [29].

III. 1) Description du montage AFM

Le microscope utilisé au laboratoire SPCTS pour l'observation des surfaces vicinales de saphir est un microscope 5500 de la société Agilent (Cf. Figure 15a), piloté par le logiciel Picoview 8. Le schéma de principe simplifié d'un microscope à force atomique est présenté sur la Figure 15b. Les paragraphes qui suivent détaillent les différents éléments constituant le microscope.

Concernant le microscope utilisé au cours de ces travaux, l'échantillon est fixe et la sonde est mobile. Les sondes utilisées en AFM, généralement en silicium, sont constituées de deux parties (Cf. Figure 16) : la pointe, assurant l'interaction pointe-surface, est située au bout

d'un bras de levier ayant de très faibles dimensions. Ce microlevier peut être recouvert d'un film métallique permettant d'améliorer la réflexion du faisceau laser utilisé pour l'acquisition des images. Les paramètres importants pour le choix d'une sonde AFM sont la raideur et la fréquence de résonnance du bras de levier ainsi que le rayon de courbure de la pointe. Par exemple, pour ce qui est de la constante de raideur, plus elle sera grande moins le microlevier sera flexible ce qui rendra la détection des variations de déflexions de la sonde plus délicates. Des pointes effilées, c'est-à-dire avec un faible rayon de courbure, permettront de mieux imager les petits détails présents à la surface de l'échantillon étudié. Ces différents paramètres seront donc choisis en fonction de l'échantillon observé mais aussi en fonction du mode de fonctionnement utilisé pour l'acquisition des images.

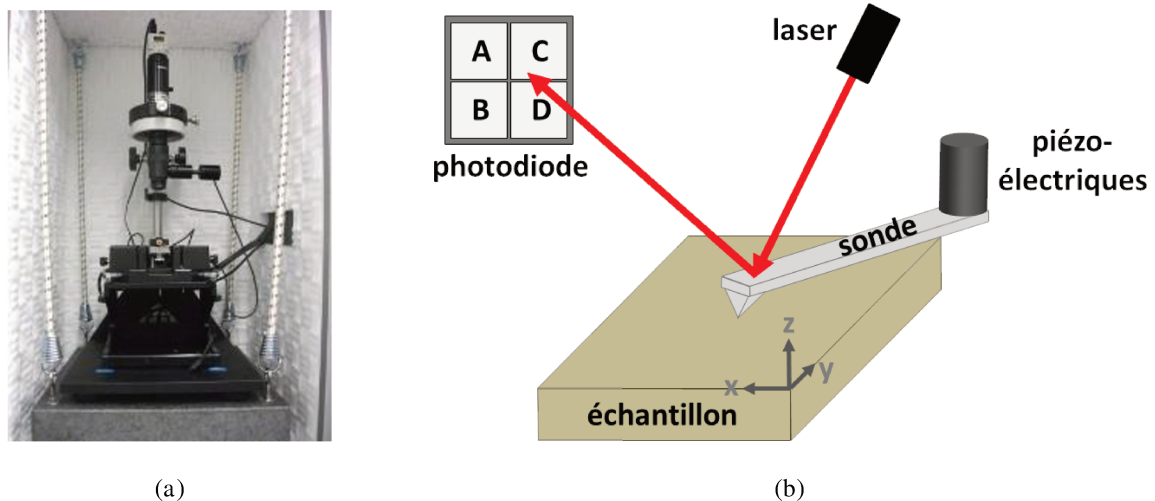


Figure 15 : (a) photographie de l'AFM utilisé au SPCTS et (b) schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

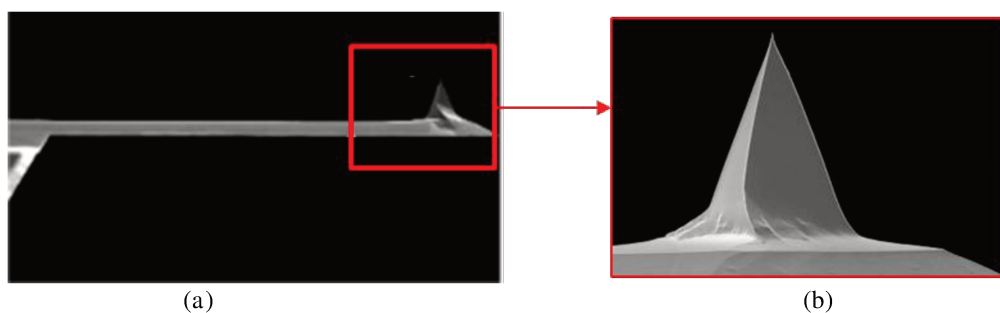


Figure 16 : images d'une sonde utilisée au cours des observations des surfaces vicinales d'alumine α par microscopie à force atomique, (a) sonde et (b) pointe – modèle ACT de la société APPNANO [30] avec un bras de levier d'une longueur de $135\ \mu\text{m}$ et une largeur de $35\ \mu\text{m}$, une constante de raideur de $77\ \text{N/m}$ et une fréquence de résonnance de l'ordre de $400\ \text{kHz}$.

Les variations de l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon entraînent des déflexions du cantilever. Un système optique, constitué d'une source laser et d'une

photodiode, permet de les mesurer et ainsi de cartographier la surface de l'échantillon. En effet, le faisceau laser est focalisé sur l'extrémité du bras de levier où il est réfléchi pour être renvoyé sur une photodiode quatre cadrans (Cf. Figure 15b). Comme mentionné dans le paragraphe précédent, la détection du faisceau laser sur la photodiode peut être facilitée par l'utilisation de sonde présentant un revêtement métallique sur le microlevier améliorant la réflexion du faisceau laser sur le bras de levier de la sonde. Les variations induites par la topographie de la surface de l'échantillon se traduisent par des variations verticales de la position du faisceau sur la photodiode (c'est-à-dire dans la direction A-B sur le schéma présenté Figure 15b). Les variations horizontales (c'est-à-dire dans la direction A-C sur la Figure 15b) correspondent à des torsions du microlevier.

Différents effets liés, à la fois, au principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique et à l'acquisition des images, définissent la résolution d'une image obtenue par AFM. La résolution latérale est généralement de l'ordre du nanomètre (en considérant des images classiques de 512 par 512 points). La résolution verticale est liée au déplacement du scanner selon l'axe Z représenté sur la Figure 15b et dépend de l'encodage de l'électronique du microscope ; elle est, quant à elle, de l'ordre de l'angström. Comme mentionné dans le chapitre précédent, les grandeurs caractéristiques des surfaces vicinales de saphir sont la période et la hauteur des marches. Les périodes mesurées sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres et pour ce qui est des hauteurs, celles-ci sont des multiples de la distance $c/6$ entre deux plans d'oxygène qui a pour valeur 2,165 Å [31]. De ce fait, le microscope à force atomique est donc une technique de caractérisation particulièrement bien adaptée à l'étude de nos surfaces vicinales.

III. 2) Différents modes de fonctionnement de l'AFM

Plusieurs modes de fonctionnement existent pour l'acquisition des images par microscopie à force atomique. Les paragraphes suivants décrivent tout d'abord les modes dits de type contact ou statique puis ceux dits de type dynamique.

III. 2. 1) Modes statiques

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique repose sur les forces d'interaction à courte distance présentes entre les atomes de la surface à observer et ceux de la

pointe de la sonde utilisée. Ces forces sont proportionnelles à la déflexion verticale du microlevier et à sa constante de raideur. Le relief de la surface crée alors des variations de ces forces physiques permettant de former une image de la surface de l'échantillon. Deux types de fonctionnement existent en mode contact : le mode non asservi et le mode asservi et sont tous deux décrits dans les paragraphes suivants.

III. 2. 1. i) Mode non asservi

Dans ce mode de fonctionnement, le tube piézo-électrique assure le balayage de la zone à observer dans les directions X et Y . La pointe de la sonde suit alors la topographie de la surface et l'image est obtenue à partir des variations de déflexion du microlevier repérées sur la photodiode.

Des précautions sont à prendre concernant l'état de surface des échantillons que l'on souhaite observer de cette façon. En effet, la surface ne doit pas présenter de variations de hauteurs trop importantes sinon, la sonde risque d'avoir du mal à suivre la surface et pourrait être endommagée. Ce mode est donc généralement utilisé pour des surfaces peu rugueuses et permet d'obtenir des images à l'échelle atomique.

III. 2. 1. ii) Mode asservi

Le mode asservi est le mode le plus couramment utilisé lors de l'acquisition des images par AFM en mode statique. Dans ce cas, le balayage dans les directions X et Y est à nouveau assuré par le tube piézo-électrique. Cependant dans ce mode, une boucle d'asservissement sur un second piézo-électrique (dans la direction Z), permet de maintenir la déflexion du microlevier autour d'une valeur constante fixée. Les images topographiques ainsi obtenues sont des images réalisées à force constante et avec un déplacement continu du piézo-électrique selon Z . Une seconde image, appelée « signal d'erreur » peut également être enregistrée en même temps que l'image topographique. Cette deuxième image correspond aux variations instantanées de la déflexion du microlevier et est donc l'image dérivée de l'image topographique. Ce type d'acquisition présente l'avantage de donner une impression d'image 3D et de rendre certains détails plus visibles comme l'illustre la Figure 17.

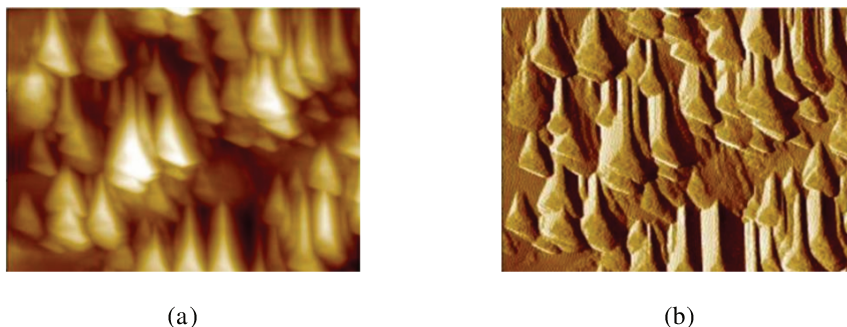


Figure 17 : *exemple d'images (a) topographique et (b) dérivée d'une même surface* [32].

III. 2. 2) Mode dynamique

Les images acquises dans le mode de fonctionnement dynamique, également appelé « mode tapping », sont obtenues en faisant osciller la sonde autour de sa fréquence de résonance. Un piézo-électrique supplémentaire est donc nécessaire sur ce type de montage pour mettre, et maintenir, la sonde en vibration. La valeur de la fréquence de résonance, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de kHz, est propre à chaque sonde et dépend de sa géométrie et de ses dimensions. Dans ce mode, le contact entre la pointe et la surface est intermittent. Etant donné que la force à appliquer sera plus faible, l'un des avantages de ce mode est de diminuer le risque d'endommagement de la surface par la pointe. L'observation d'échantillons tels que des molécules ou des cellules vivantes peut donc se faire plus facilement grâce au mode dynamique. L'enregistrement des images avec ce mode de fonctionnement sera cependant plus lent. Dans le mode dynamique, un asservissement est réalisé autour d'une valeur d'amplitude d'oscillation donnée. L'image topographique est alors obtenue à partir des variations d'amplitude de l'oscillation de la sonde dues au relief de la surface. Au cours des travaux présentés ici, ce mode d'acquisition a été utilisé pour l'observation des surfaces vicinales de saphir.

III. 3) Analyse des images

Concernant les surfaces vicinales, des données telles que les valeurs des périodes et les hauteurs des marches peuvent être extraites à partir des images topographiques obtenues par microscopie à force atomique. Pour cela, les images AFM doivent être corrigées avec un logiciel de traitement d'images adapté. Les paragraphes suivants présentent les différentes fonctions utilisées pour le traitement et pour l'interprétation des images AFM avec le logiciel WSxM, développé par la société Nanotec Electronica [33].

III. 3. 1) Correction des images

Tout d'abord, une première fonction est utilisée pour corriger l'inclinaison de l'ensemble de l'image. Pour cela, un plan moyen est estimé à partir de l'image AFM brute. L'image corrigée par la fonction planefit est alors obtenue par soustraction de ce plan moyen à chaque pixel de l'image topographique brute.

Lors de l'acquisition d'une image par microscopie à force atomique des variations de hauteurs, suivant l'axe Z, peuvent survenir. Pour cela, la fonction flatten permet de soustraire à chaque ligne sa hauteur moyenne permettant ainsi de s'affranchir de ces différentes variations, principalement dues aux dérives thermiques et mécaniques du tube piézo-électrique sur lequel est fixée la sonde. La visualisation du relief est améliorée grâce à l'utilisation de cette seconde fonction. Une surface vicinale de saphir ordonnée a été observée par AFM en mode tapping et les images successivement corrigées par les deux fonctions décrites précédemment sont présentées sur la Figure 18.

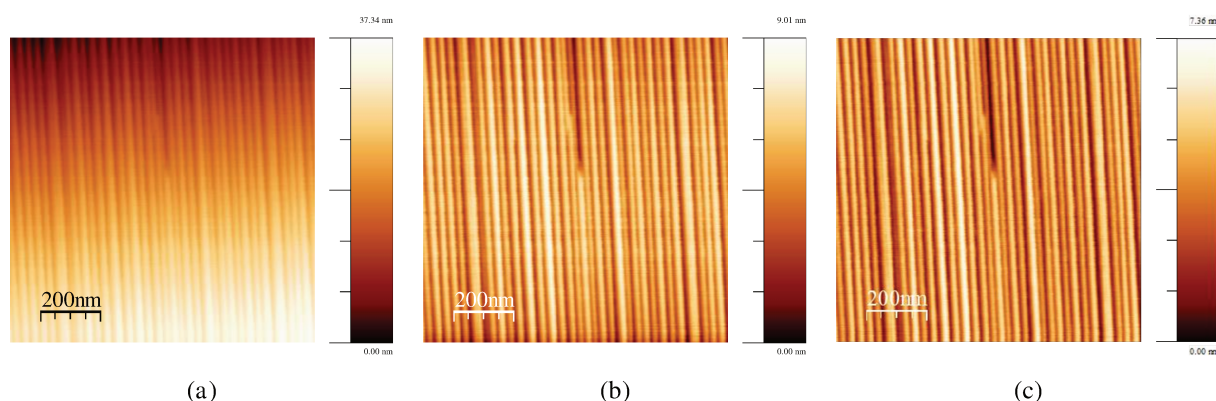


Figure 18 : (a) image topographique brute d'une surface vicinale de saphir et images successivement corrigées par les fonctions (b) planefit et (c) flatten.

III. 3. 2) Interprétation des images

Dans le cas des surfaces vicinales, nanostructurées dans une ou deux directions, l'interprétation des images AFM permet de déterminer la période ainsi que la hauteur des marches.

La convolution d'une image par elle-même décalée d'une distance r permet de déterminer la périodicité des marches. Cette fonction d'autocorrélation est décrite par la

relation (1) où $h(\vec{r})$ correspond à la hauteur du point repéré par le vecteur de décalage \vec{r} d'un point de la surface par rapport à un autre point repéré par le vecteur \vec{r}_0 .

$$C(\vec{r}) = \langle h(\vec{r}_0)h(\vec{r} + \vec{r}_0) \rangle \quad (1)$$

Des profils réalisés sur les images autocorrélées, obtenues à partir de surfaces périodiquement ordonnées, montrent l'existence d'harmoniques (Cf. Figure 19c) prouvant que la surface est bien périodique le long de cette direction. Dans le cas des surfaces vicinales organisées dans une direction, ces profils sont faits selon la direction perpendiculaire aux bords de marches (Cf. Figure 19b). La période déterminée par AFM, correspondant à l'état de surface d'un échantillon donné et dans des conditions de traitement thermique données, est obtenue en moyennant les périodes, ainsi obtenues, sur différentes images AFM du même échantillon correspondant à différentes zones de la surface observées par AFM.

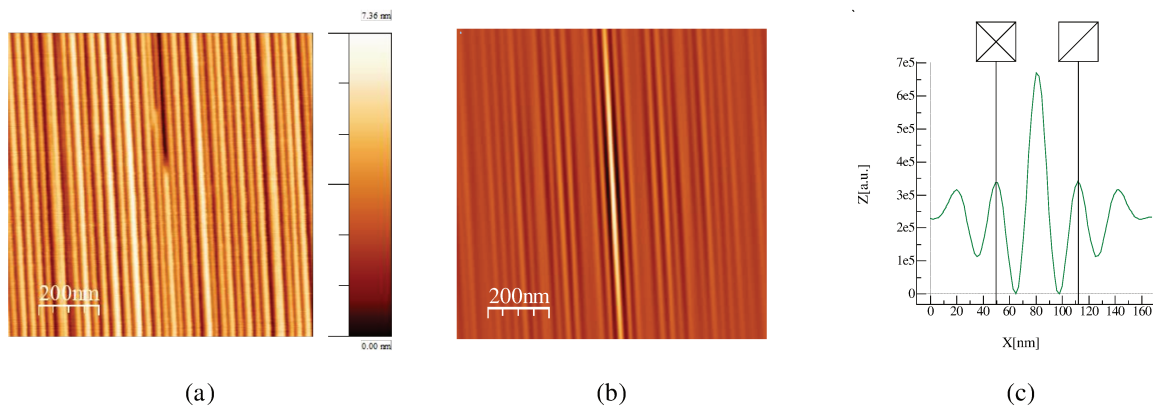


Figure 19 : (a) image corrigée par les fonctions planeFit et flatten, (b) image autocorrélée et (c) profil de l'image autocorrélée positionné perpendiculairement aux bords de marches et permettant de déterminer la valeur de la période des marches.

La hauteur moyenne des marches, quant à elle, est déterminée à partir de la réalisation de profils de hauteur sur les images topographiques corrigées par les deux fonctions présentées dans le paragraphe III. 3. 1). De la même façon que pour les périodes, la valeur de la hauteur de marches, correspondant à un échantillon donné et à un traitement thermique donné, est obtenue en effectuant une moyenne sur différentes images AFM du même échantillon. Cette méthode étant relativement fastidieuse à mettre en œuvre, un programme a été développé sous Scilab afin d'optimiser le calcul de la hauteur moyenne des marches. L'image AFM topographique est corrigée par les fonctions planeFit et flatten présentées précédemment, puis les données de l'image, correspondants aux coordonnées X , Y et Z de chacun des points de l'image, sont extraites. A partir de ces données, le programme Scilab va

alors calculer la hauteur moyenne des marches de l'image AFM considérée en déterminant les extrema des profils topographiques de l'image. Les hauteurs inférieures à $c/6 = 2,165 \text{ \AA}$, c'est-à-dire les hauteurs inférieures à la distance entre deux plans consécutifs d'oxygène dans la structure de l'alumine α , ainsi que 2 % des extrema, correspondant aux valeurs aberrantes, ne sont pas prises en compte dans le calcul de la hauteur moyenne d'une image. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir obtenir, pour une image AFM donnée, une valeur de la hauteur moyenne à partir d'environ 10000 valeurs ; contre une trentaine de valeurs dans le cas du relevé manuel. Il est également à noter que le cas où les marches ne sont pas parfaitement alignées avec les bords de l'image ne pose pas de problème pour l'utilisation de cette méthode, à condition que l'inclinaison des marches par rapport aux bords de l'image ne dépasse pas 60° .

IV. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole de préparation des échantillons et des techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux pour caractériser les surfaces vicinales d'alumine α organisées suite à des traitements thermiques à haute température et pendant de longues durées.

Les analyses par les rayons X, c'est-à-dire la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) et la diffraction de surface (GIXD), donnent des informations statistiques sur la forme, la taille et l'organisation de la morphologie de la surface considérée. De plus, ne sondant pas les mêmes zones de l'espace réciproque, ces deux techniques sont complémentaires l'une avec l'autre et sont également complémentaires de la microscopie à force atomique (AFM) permettant, quant à elle, d'observer la surface dans l'espace direct mais aussi de déterminer, à partir de l'analyse des images obtenues, certains de ses paramètres caractéristiques tels que la période et la hauteur des marches. Ainsi, au cours de ces travaux, ces différentes techniques ont pu être mises en œuvre afin d'étudier les surfaces vicinales de saphir ; les différents résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants.

V. Références bibliographiques

- [1] H. C. Freyhardt, Growth and properties. Berlin Heidelberg New York (N. Y.): Springer, 1980.
- [2] O. Masson, R. Guinebrière, et A. Dauter, « Reflection Asymmetric Powder Diffraction with Flat-Plate Sample using a Curved Position-Sensitive Detector (INEL CPS 120) », J. Appl. Crystallogr., vol. 29, n° 5, p. 540-546, 1996.
- [3] D. H. Bilderback, P. Elleaume, et E. Weckert, « Review of third and next generation synchrotron light sources », J. Phys. B, vol. 38, n° 9, p. S773-S797, 2005.
- [4] J. Doucet et J. Baruchel, « Rayonnement synchrotron et applications », Tech. Ing., n° p2700, 2011.
- [5] M. E. Couprie, « New generation of light sources: Present and future », J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., vol. 196, p. 3-13, 2014.
- [6] « ESRF ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.esrf.eu/>.
- [7] « Synchrotron SOLEIL ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.synchrotron-soleil.fr/>.
- [8] H.-D. Nuhn, « From storage rings to free electron lasers for hard X-rays », J. Phys. Condens. Matter, vol. 16, n° 33, p. S3413-S3421, 2004.
- [9] F. Schotte, M. Lim, T. A. Jackson, A. V. Smirnov, J. Soman, J. S. Olson, G. N. Phillips, M. Wulff, et P. A. Anfinrud, « Watching a protein as it functions with 150-ps time-resolved X-ray crystallography », Science, vol. 300, n° 5627, p. 1944-1947, 2003.
- [10] J. P. Itié, F. Baudelet, V. Briois, E. Elkaïm, A. Nadji, et D. Thiaudière, « Rayonnement synchrotron : instrumentation en matière condensée », in *Rayons X et matière : RX 2009*, Hermes Science Publications, 2011.
- [11] N. Boudet et J.-F. Bérar, « D2AM, status; highlights and plans for upgrade of the French anomalous CRG beam line at ESRF », 2009.
- [12] A. Boule, O. Masson, R. Guinebrière, et A. Dauter, « Miscut angles measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer », Appl. Surf. Sci., vol. 180, n° 3-4, p. 322-327, 2001.
- [13] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière, et S. Lequien, « Grazing-incidence small-angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface regions », Physica B, vol. 283, n° 1-3, p. 69-74, 2000.

- [14] A. Fakih, « Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α : réalisation de substrats gabarits pour l'élaboration de nanostructures auto-organisées », Thèse de l'Université de Limoges, 2012.
- [15] E. Thune, A. Fakih, C. Matringe, D. Babonneau, et R. Guinebretière, Artic. En Préparation.
- [16] D. Babonneau, S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, M. Garel, F. Pailloux, et P. Boesecke, « Quantitative analysis of nanoripple and nanoparticle patterns by grazing incidence small-angle X-ray scattering 3D mapping », Phys. Rev. B, vol. 85, n° 23, 2354151, 2012.
- [17] A. Wilson, « Suivi par STM et GIXD de nanoparticules Au-Cu/TiO₂(110) : de leur nucléation à leur évolution sous gaz réactifs », Thèse de l'Université de L'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [18] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92 », At. Data Nucl. Data Tables, vol. 54, n° 2, p. 181-342, 1993.
- [19] W. E. Lee et K. P. D. Lagerlof, « Structural and electron diffraction data for sapphire (α -Al₂O₃) », J. Electron Microsc. Tech., vol. 2, n° 3, p. 247-258, 1985.
- [20] W. D. Kaplan, P. R. Kenway, et D. G. Brandon, « Polymorphic basal twin boundaries and anisotropic growth in α -Al₂O₃ », Acta Metall. Mater., vol. 43, n° 2, p. 835-848, 1995.
- [21] T. Hahn, International Tables for Crystallography: Space-group symmetry, 1^{re} éd., vol. A. Chester, England: International Union of Crystallography, Wiley, 2006.
- [22] I. K. Robinson, « Crystal truncation rods and surface roughness », Phys. Rev. B, vol. 33, n° 6, p. 3830-3836, 1986.
- [23] M. Lahmani, C. Dupas, et P. Houdy, *Les nanosciences : Tome 1, Nanotechnologies et nanophysique*, Édition : édition revue et augmentée. Paris: Belin, 2006.
- [24] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel, « Surface studies by scanning tunneling microscopy », Phys. Rev. Lett., vol. 49, n° 1, p. 57-61, 1982.
- [25] Y. Zhang, S. Sheng, et Z. Shao, « Imaging biological structures with the cryo atomic force microscope », Biophys. J., vol. 71, n° 4, p. 2168-2176, 1996.
- [26] S. B. Roobol, M. E. Cañas-Ventura, M. Bergman, M. A. van Spronsen, W. G. Onderwaater, P. C. van der Tuijn, R. Koehler, A. Ofitserov, G. J. C. van Baarle, et J. W. M. Frenken, « The ReactorAFM: non-contact atomic force microscope operating under high-pressure and high-temperature catalytic conditions », Rev. Sci. Instrum., vol. 86, n° 3, p. 33706, 2015.

- [27] A. S. Lea, S. R. Higgins, K. G. Knauss, et K. M. Rosso, « A high-pressure atomic force microscope for imaging in supercritical carbon dioxide », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, n° 4, p. 43709, 2011.
- [28] Z. Liu, R. Meng, Y. Zu, Q. Li, et L. Yao, « Imaging and studying human topoisomerase I on mica surfaces in air and in liquid by atomic force microscopy », *Scanning*, vol. 31, n° 4, p. 160-166, 2009.
- [29] W. A. Ducker, T. J. Senden, et R. M. Pashley, « Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope », *Nature*, vol. 353, n° 6341, p. 239-241, 1991.
- [30] « Société Applied NanoStructures, Inc. (APPNANO) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.appnano.com/>.
- [31] J. R. Heffelfinger et C. B. Carter, « Mechanisms of surface faceting and coarsening », *Surf. Sci.*, vol. 389, n° 1-3, p. 188-200, 1997.
- [32] I. S. Bayer, F. Brandi, R. Cingolani, et A. Athanassiou, « Modification of wetting properties of laser-textured surfaces by depositing triboelectrically charged Teflon particles », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, n° 2, p. 367-373, 2013.
- [33] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, et A. M. Baro, « WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, n° 1, p. 13705, 2007.

CHAPITRE 3 : ETUDE QUANTITATIVE PAR DIFFUSION DU RAYONNEMENT X DES RESEAUX NANOSTRUCTURES MONO- OU BIDIMENSIONNELS

Chapitre 3 : étude quantitative par diffusion du rayonnement X des réseaux nanostructurés mono- ou bidimensionnels	115
I. Expression de l'intensité diffusée en diffusion centrale sous incidence rasante	117
I. 1) Intensité diffusée par un objet supporté unique.....	118
I. 1. 1) <i>Utilisation de l'incidence rasante en GISAXS</i>	118
I. 1. 2) Théorie DWBA pour une surface	119
I. 1. 3) Théorie DWBA pour un objet sur une surface	121
I. 2) Intensité diffusée par une assemblée d'objets	124
I. 2. 1) <i>Expression de l'intensité diffusée</i>	124
I. 2. 2) Facteur de forme et facteur de structure	125
I. 3) Intensité diffusée par des surfaces vicinales.....	132
II. Cas d'une surface vicinale organisée dans une direction.....	135
II. 1) Présentation du modèle général.....	135
II. 2) Application du modèle à une surface vicinale organisée monodimensionnellement	136
II. 2. 1) Evaluation de la période.....	136
II. 2. 2) Détermination du profil de la surface.....	137
II. 2. 3) Estimation de la longueur des marches	139
II. 2. 4) Relation entre la période et la largeur des prismes	141
II. 3) Conclusion : représentation schématique d'une surface vicinale présentant une organisation 1D	145
III. Cas d'une surface vicinale organisée dans deux directions	147
III. 1) Diffusion centrale sous incidence rasante et surfaces ordonnées selon deux directions.....	147
III. 2) Etude du motif par GIXD.....	152
III. 2. 1) Considérations préliminaires.....	152
III. 2. 2) Détermination de la forme du motif.....	155
III. 3) Etude du réseau par GISAXS	163
III. 4) Conclusion : représentation schématique complète de la surface vicinale présentant une organisation 2D.....	167
IV. Conclusion.....	168
V. Références bibliographiques	171

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord commencer par exprimer l'intensité diffusée enregistrée par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) puis par présenter les différents modèles et approximations utilisés pour l'interprétation des données expérimentales, nécessaires pour l'analyse des mesures de GISAXS par simulation des données afin de déterminer la forme, la taille et l'organisation des objets diffusants. Nous détaillerons ensuite l'interprétation des données expérimentales obtenues par GISAXS dans le cas de surfaces de saphir présentant une organisation soit monodimensionnelle (1D) soit bidimensionnelle (2D). Pour les deux types de topographie de surface, nous nous appuierons également sur les résultats obtenus par diffraction de surface (GIXD).

Nous rappelons, à nouveau, que dans ce chapitre, toutes les notations de directions et de plans cristallographiques seront indexées dans la maille hexagonale de l'alumine α et que l'indice « hex » ne sera donc pas précisé.

I. Expression de l'intensité diffusée en diffusion centrale sous incidence rasante

Dans le premier chapitre, il a été montré que la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) est une méthode de caractérisation donnant accès à des informations liées à la morphologie de la surface de l'échantillon considéré. L'analyse quantitative des données expérimentales, réalisée au moyen de simulations, permet notamment de pouvoir déterminer la forme, la taille et l'organisation d'objets déposés sur une surface mais nécessite une connaissance de l'expression mathématique de l'intensité diffusée et des différents modèles pouvant être utilisés, suivant la géométrie du système considéré. Dans ce paragraphe, nous reviendrons tout d'abord sur l'incidence rasante et les conséquences de cette géométrie vis-à-vis du calcul de l'intensité diffusée dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA pour Distorted Wave Born Approximation en anglais), et ce, dans le cas d'une assemblée d'objets déposés sur une surface. Puis, après avoir présenté les facteurs de forme et de structure, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'intensité diffusée par des surfaces vicinales au travers de quelques exemples d'études issues de la bibliographie.

I. 1) Intensité diffusée par un objet supporté unique

I. 1. 1) Utilisation de l'incidence rasante en GISAXS

Les études de surfaces, par des méthodes impliquant la diffusion des rayons X, se font en utilisant une géométrie spécifique dans laquelle l'échantillon est irradié par un faisceau incident avec un angle d'incidence α_i très faible, généralement proche de l'angle de réflexion totale α_c . Comme mentionné dans le premier chapitre, cette situation permet alors de privilégier le signal provenant de la surface de l'échantillon par rapport au signal du volume. Cependant, dans cette configuration, des phénomènes de réflexions multiples se produisent et le traitement des données dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction n'est plus approprié. En effet, l'hypothèse de diffusion simple (basée sur l'approximation de Born), selon laquelle les ondes diffusées ne sont pas rediffusées par la suite, n'est plus valable.

De ce fait, l'interprétation des clichés de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante doit être traitée avec un formalisme différent, tel que « l'approximation de Born de l'onde distordue ». En effet, cette approximation, plus simple que la théorie dynamique des rayons X, est une façon de prendre en compte les interactions, induites par l'utilisation de l'incidence rasante, entre les ondes incidente et diffusées. Basée sur les travaux de P. Croce [1] et G. Vineyard [2] en électromagnétisme, la théorie de l'approximation de Born de l'onde distordue considère la rugosité de surface comme étant une perturbation par rapport à la surface plane. Ainsi, S. Sinha a proposé un formalisme de perturbation de l'état de référence, correspondant à l'état non perturbé, développé au premier ordre [3]. Par la suite, d'autres travaux se sont appuyés sur ces considérations, comme par exemple dans le cas d'un développement du modèle au second ordre [4]. La théorie de la DWBA a, de plus, été transposée à différents cas tels que des couches minces [5], des systèmes multicouches [6]–[8], des particules enterrées [9],[10], des objets déposés sur une surface [11], des couches minces avec des pores [12],[13], des agrégats ou pores enfouis [14]–[16].

Dans les paragraphes suivants, l'état de référence d'une onde incidente irradiant une surface est tout d'abord déterminé avant de présenter le cas d'un **objet déposé sur une surface** développé par M. Rauscher [11].

I. 1. 2) Théorie DWBA pour une surface

Dans le cas d'une onde incidente de vecteur d'onde \vec{k}_0 , l'amplitude de cette onde, notée $A(\vec{r})$, est alors solution de l'équation des ondes stationnaires, également appelée équation de Helmholtz. Pour ce qui est des rayons X, l'indice de réfraction est proche de l'unité et de ce fait, les effets de polarisation peuvent être négligés [10], ainsi l'équation de Helmholtz est donnée par la relation (1).

$$[\Delta + |\vec{k}_0|^2]A(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

Si des objets, tels que par exemple une surface plane, une surface rugueuse, une couche mince, un îlot, etc., sont présents, un terme, noté V , est ajouté à l'équation (1) qui devient alors (2). Ce terme permet de décrire les interactions entre le faisceau incident et l'objet considéré. Des solutions, plus ou moins complexes de l'équation (2) pourront alors être déterminées en fonction de l'expression du terme V suivant le système considéré.

$$[\Delta + |\vec{k}_0|^2 - V]A(\vec{r}) = 0 \quad (2)$$

Dans le cas d'objets déposés sur un substrat, il est possible d'écrire l'indice de réfraction local, noté $n^2(\vec{r})$, selon la relation (3). Dans cette expression, le paramètre $n(z)$ vaut $n(z) = 1$ si le faisceau de rayons X ne rencontre pas le matériau, c'est-à-dire pour $z > 0$, et $n(z) = n_s$ lorsque $z < 0$, où n_s est l'indice de réfraction du substrat. Dans le cas d'objets déposés sur une surface, la fonction $\chi_{ob}(\vec{r})$, quant à elle, est une fonction en escalier et vaut $\chi_{ob}(\vec{r}) = 1$ quand le faisceau rencontre un objet et $\chi_{ob}(\vec{r}) = 0$ sinon. L'indice de réfraction d'un objet est, quant à lui, noté n_{ob} .

$$n^2(\vec{r}) = n^2(z) + (1 - n_{ob}^2)\chi_{ob}(\vec{r}) \quad (3)$$

Ainsi, dans le cas d'une onde incidente irradiant une surface avec ou sans objets, l'équation (2) peut s'écrire comme suit (4) :

$$[\Delta + n^2(\vec{r})|\vec{k}_0|^2]A(\vec{r}) = 0 \quad (4)$$

Considérons maintenant, le cas particulier d'un faisceau de rayons X irradiant une surface supposée homogène et semi-infinie pour $z < 0$. Le faisceau incident est une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_z$ (Cf. Figure 1).

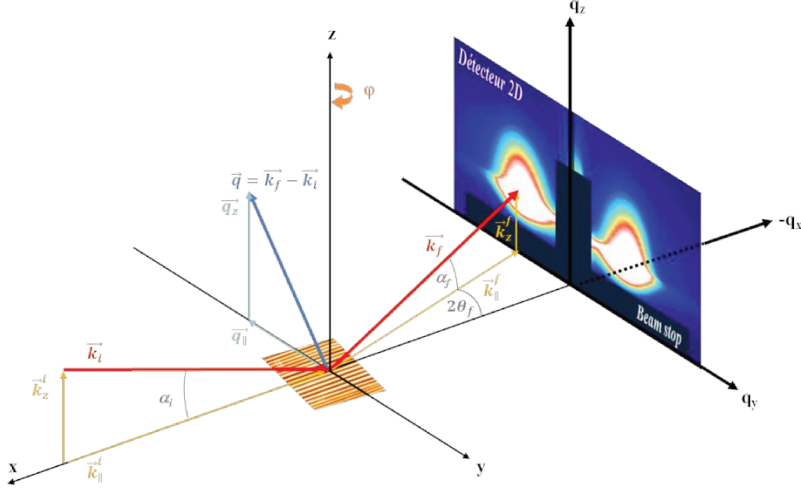


Figure 1 : schéma de principe de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS).

Les projections du vecteur \vec{k} dans le plan de la surface, c'est-à-dire dans le plan (xy), et le long de la normale à la surface, c'est-à-dire le long de l'axe z, sont respectivement notées $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$ avec $|\vec{k}_{\parallel}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ et \vec{k}_z avec $|\vec{k}_z| = -\sqrt{|\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_{\parallel}|^2}$. Dans ce cas, la solution de l'équation (4) est alors donnée par les relations suivantes (5) :

$$A^0(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}) \begin{cases} \exp(i|\vec{k}_z|z) + R_F \exp(-i|\vec{k}_z|z) & \text{si } z > 0 \\ T_F \exp(-i|\vec{k}_z|z) & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (5)$$

où $\vec{r}_{\parallel} = (x, y)$, avec $|\vec{r}_{\parallel}| = \sqrt{x^2 + y^2}$, est la projection du vecteur $\vec{r} = (x, y, z)$ dans le plan de la surface (xy). Les coefficients de réflexion et de transmission, respectivement notés R_F et T_F , sont obtenus à partir des formules de Fresnel (6) et la composante verticale du vecteur d'onde dans le matériau, notée $|\vec{k}_z|$, est déterminée par la loi de réfraction de Snell-Descartes (7).

$$R_F = \frac{|\vec{k}_z| - |\vec{k}_z^f|}{|\vec{k}_z| + |\vec{k}_z^f|} \text{ et } T_F = \frac{2|\vec{k}_z|}{|\vec{k}_z| + |\vec{k}_z^f|} \quad (6)$$

$$|\vec{k}_z| = -\sqrt{n_s^2 |\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_\parallel|^2} \quad (7)$$

L'expression (5) donne donc l'état de référence, c'est-à-dire l'état non perturbé, d'une onde incidente irradiant une surface et montre que deux états différents sont à prendre en compte selon la position en z considérée. En effet, pour $z < 0$, c'est-à-dire dans le matériau, l'onde de référence correspond uniquement à l'onde transmise dans celui-ci. Alors qu'au-dessus de la surface, soit **pour une altitude $z > 0$, l'onde de référence est constituée de la superposition d'une onde incidente et d'une onde réfléchie.**

I. 1. 3) Théorie DWBA pour un objet sur une surface

Dans la théorie de la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS), présentée en détails dans le premier chapitre, un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ , irradie un substrat, sous un angle d'incidence noté α_i (Cf. Figure 1). Nous rappelons également que les vecteurs d'onde des ondes incidentes et émergentes sont respectivement notés \vec{k}_i et \vec{k}_f et permettent de définir le vecteur de diffusion \vec{q} de la façon suivante (8) grâce aux angles de diffusion α_f et $2\theta_f$:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \begin{cases} q_x = |\vec{k}_0| [\cos(2\theta_f) \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)] \\ q_y = |\vec{k}_0| [\sin(2\theta_f) \cos(\alpha_f)] \\ q_z = |\vec{k}_0| [\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)] \end{cases} \quad \text{avec } |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (8)$$

Comme dans le paragraphe précédent, les vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f peuvent être décomposés en leur projection dans le plan (xy) , notées \vec{k}_\parallel^i et \vec{k}_\parallel^f , et selon l'axe z , notées k_z^i et k_z^f , respectivement données par les relations (9) et (10).

$$\vec{k}_\parallel^i = (k_x^i, k_y^i); |\vec{k}_\parallel^i| = \sqrt{k_x^{i2} + k_y^{i2}} \text{ et } \vec{k}_\parallel^f = (k_x^f, k_y^f); |\vec{k}_\parallel^f| = \sqrt{k_x^{f2} + k_y^{f2}} \quad (9)$$

$$|\vec{k}_z^i| = -\sqrt{|\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_\parallel^i|^2} \text{ et } |\vec{k}_z^f| = -\sqrt{|\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_\parallel^f|^2} \quad (10)$$

Dans le cas de la théorie DWBA appliquée à un système constitué d'objets, ou îlots, déposés sur une surface, l'amplitude de l'onde est calculée en traitant les objets comme des perturbations de l'état de référence des ondes incidente et réfléchie (11).

$$A_{DWBA}(\vec{r}) = -|\vec{k}_0|(1 - n_{ob}^2) \frac{e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}}{4\pi r} \times \int A^0(\vec{r}, -\vec{k}_f) \chi_{ob}(\vec{r}) A^0(\vec{r}, \vec{k}_i) d^3r \quad (11)$$

avec $r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Dans la relation (11), les amplitudes $A^0(\vec{r}, \vec{k}_i)$ et $A^0(\vec{r}, -\vec{k}_f)$ sont déterminées par l'expression (5) dans le cas où $z > 0$ pour l'onde incidente de vecteur d'onde \vec{k}_i et l'onde émergente de vecteur d'onde \vec{k}_f respectivement. De ce fait, comme indiqué dans le paragraphe précédent, les états de référence de ces deux ondes sont tous deux la superposition d'une onde incidente et d'une onde réfléchie. Ainsi, **l'amplitude totale diffusée, dans le cadre de la théorie DWBA par un objet déposé sur une surface, est la somme de quatre termes** (12) où chacun des termes correspond à une combinaison d'ondes incidentes et émergentes interagissant avec l'objet considéré, comme le montre la Figure 2.

$$A_{DWBA}(\vec{r}) = -|\vec{k}_0|(1 - n_{ob}^2) \frac{e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}}{4\pi r} \times [F(\vec{q}_{\parallel}, \vec{q}_z) + R^f F(\vec{q}_{\parallel}, -\vec{p}_z) + R^i F(\vec{q}_{\parallel}, \vec{p}_z) + R^i R^f F(\vec{q}_{\parallel}, -\vec{q}_z)] \quad (12)$$

avec $\vec{p}_z = \vec{k}_z^f + \vec{k}_z^i$, $\vec{q}_z = \vec{k}_z^f - \vec{k}_z^i$ et $\vec{q}_{\parallel} = (q_x; q_y)$, la projection du vecteur de diffusion dans le plan (xy) . Les coefficients R^i et R^f sont respectivement les coefficients de réflexion aux angles d'incidence α_i et d'émergence α_f donnés par les relations suivantes (13) avec les composantes \vec{k}_z^i et \vec{k}_z^f définies précédemment (10) et $\tilde{\vec{k}}_z^i$ et $\tilde{\vec{k}}_z^f$ données par les relations (14).

$$R^i = \frac{|\vec{k}_z^f| - |\tilde{\vec{k}}_z^i|}{|\vec{k}_z^f| + |\tilde{\vec{k}}_z^i|} \text{ et } R^f = \frac{|\vec{k}_z^i| - |\tilde{\vec{k}}_z^f|}{|\vec{k}_z^i| + |\tilde{\vec{k}}_z^f|} \quad (13)$$

$$\left| \vec{k}_z^i \right| = -\sqrt{n_s^2 |\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_\parallel^i|^2} \text{ et } \left| \vec{k}_z^f \right| = -\sqrt{n_s^2 |\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_\parallel^f|^2} \quad (14)$$

Dans l'équation (12), le premier terme est celui de l'approximation de Born (BA pour Born Approximation en anglais). Il correspond à la diffusion simple de l'onde par l'îlot (Cf. Figure 2a) comme s'il était isolé dans le vide. Pour le deuxième terme, l'onde incidente est tout d'abord diffusée par l'îlot avant d'être réfléchi par le substrat (Cf. Figure 2b). Le terme suivant, décrit le cas où l'onde incidente est réfléchi par le substrat avant d'être diffusée par l'îlot (Cf. Figure 2c). Et enfin le dernier terme se rapporte à la réflexion de l'onde incidente par le substrat puis la réflexion de l'onde diffusée (Cf. Figure 2d). La multiplication de chacun des trois derniers termes par les coefficients de réflexion traduit le fait que l'amplitude du faisceau de rayons X diminue à chaque fois que celui-ci est réfléchi par la surface et que cette atténuation dépend de l'angle d'incidence de l'onde considérée sur la surface.

Enfin, puisque chacun des termes est obtenu par une transformée de Fourier $F(\vec{q})$ de la forme de l'objet (15), l'amplitude donnée par la relation (12) correspond au facteur de forme de l'objet qui diffuse calculé dans le cadre de la théorie de l'approximation de Born de l'onde distordue. Ce terme contient donc toutes les informations concernant la taille et la forme de l'objet considéré.

$$F(\vec{q}) = \int_{\chi_{ob}(\vec{r})} \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (15)$$

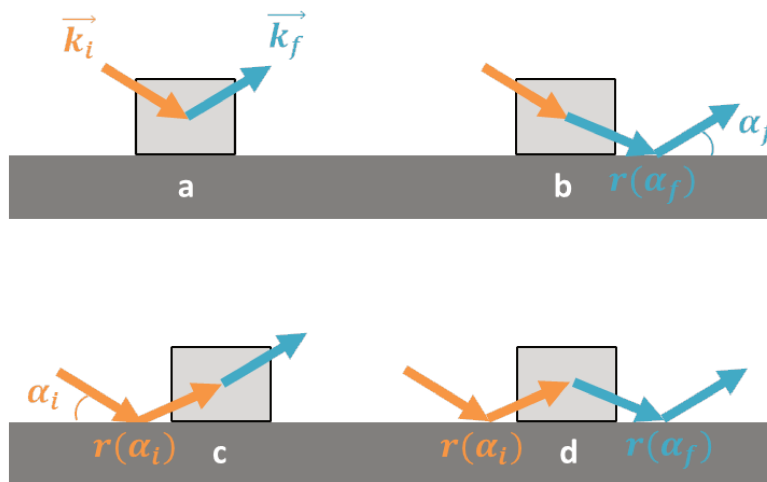


Figure 2 : schéma représentant les quatre termes de diffusion utilisés dans le cas de la théorie DWBA pour un objet déposé sur un substrat.

I. 2) Intensité diffusée par une assemblée d'objets

I. 2. 1) Expression de l'intensité diffusée

Considérons maintenant une assemblée de N objets déposés sur une surface. L'amplitude totale diffusée (16) est obtenue en sommant les amplitudes diffusées par chaque objet n , multipliées par un terme traduisant leur déphasage les uns par rapport aux autres, dépendant de la position des objets, notée \vec{r} sur la Figure 3.

$$A_{tot}(\vec{q}) = \sum_{n=1}^N A_n(\vec{q}) \exp(i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel n}) \quad (16)$$

L'amplitude $A_n(\vec{q})$ est le facteur de forme de l'objet n , généralement déterminé dans le cadre de la théorie de l'approximation de Born de l'onde distordue (12). L'intensité diffusée, notée $\mathcal{I}(\vec{q})$ dans la formule (17), peut ensuite être calculée en prenant le module au carré de l'amplitude totale diffusée $A_{tot}(\vec{q})$ déterminée précédemment (16).

$$\mathcal{I}(\vec{q}) = |A_{tot}(\vec{q})|^2 = \left| \sum_{n=1}^N A_n(\vec{q}) \exp(i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel n}) \right|^2 \quad (17)$$

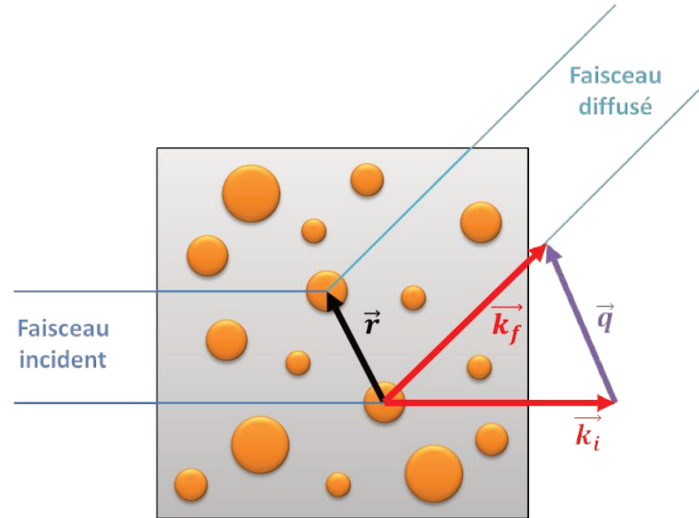


Figure 3 : schéma de la diffusion d'un faisceau incident de vecteur d'onde \vec{k}_i par une assemblée d'objets déposés sur une surface.

I. 2. 2) Facteur de forme et facteur de structure

L'intensité diffusée $\mathcal{I}(\vec{q})$ peut également s'écrire sous la forme du produit du facteur de structure du système étudié par le module au carré du facteur de forme des objets [17], respectivement notés $\mathcal{S}(\vec{q})$ et $\mathcal{F}(\vec{q})$ dans la relation (18). Ces deux facteurs doivent être évalués afin de calculer l'intensité diffusée et sont donc décrits dans les paragraphes suivants.

$$\mathcal{I}(\vec{q}) \propto |\mathcal{F}(\vec{q})|^2 \mathcal{S}(\vec{q}) \quad (18)$$

I. 2. 2. i) Facteur de forme

Comme indiqué dans les paragraphes précédents, le facteur de forme $\mathcal{F}(\vec{q})$, calculé dans le cadre de la théorie de l'approximation de Born de l'onde distordue, est la somme de quatre termes correspondant à la transformée de Fourier de la forme de l'objet qui diffuse ; le calcul de l'intégrale étant plus ou moins complexe suivant la forme de l'objet considéré.

Etant donné que ce facteur dépend de plusieurs paramètres de l'objet, à savoir sa forme, sa taille et l'orientation de l'objet par rapport au faisceau de rayons X, la distribution d'intensité diffusée mesurée par GISAXS sera caractéristique de ces trois paramètres. De ce fait, l'étude des clichés obtenus par GISAXS permettra d'évaluer la forme et l'orientation des objets qui diffusent les rayons X. Par exemple, la présence de facettes impliquera la présence de tiges de diffusion obliques sur le cliché, visibles dans le cas où la direction du faisceau de rayons X incident sera alignée avec une facette ; alors que dans les autres cas, les tiges ne seront pas visibles. Les propriétés de symétrie des objets et leur orientation dans le plan ont, quant à elles, une influence sur les symétries des clichés de diffusion obtenus en fonction de l'orientation de l'objet par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident, qui est repérée par l'angle φ sur la Figure 1.

Nous avons reporté sur la Figure 4 des clichés de diffusion dans le plan $(q_y; q_z)$ calculés dans le cadre de la théorie de la DWBA pour deux formes d'objets, un cylindre à base circulaire (Cf. Figure 4a) et une pyramide à base carrée (Cf. Figure 4b) déposés sur une surface. Ces calculs ont été réalisés pour trois orientations différentes de l'objet dans le plan : $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 45^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$. Dans le cas du cylindre, la distribution de l'intensité diffusée est formée de plusieurs maxima séparés les uns des autres et ce, dans les directions parallèle

et perpendiculaire à la surface. Pour la pyramide, la distribution d'intensité est majoritairement constituée d'un lobe allongé dans la direction perpendiculaire à la surface présentant une diminution progressive de l'intensité. La comparaison des clichés pour les différentes valeurs de φ montre clairement que, dans le cas du cylindre, le signal de diffusion est identique quelle que soit la valeur de l'angle φ ce qui est dû au fait que la forme de l'objet dans le plan (xy) est isotrope. Au contraire, pour la pyramide à base carrée, la distribution d'intensité diffusée est clairement anisotrope en fonction de l'angle φ . De plus, le fait que les clichés obtenus pour des angles de $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$ soient identiques révèle la présence d'une symétrie d'ordre 4 concernant la forme de l'objet, ce qui est en accord avec une pyramide à base carrée.

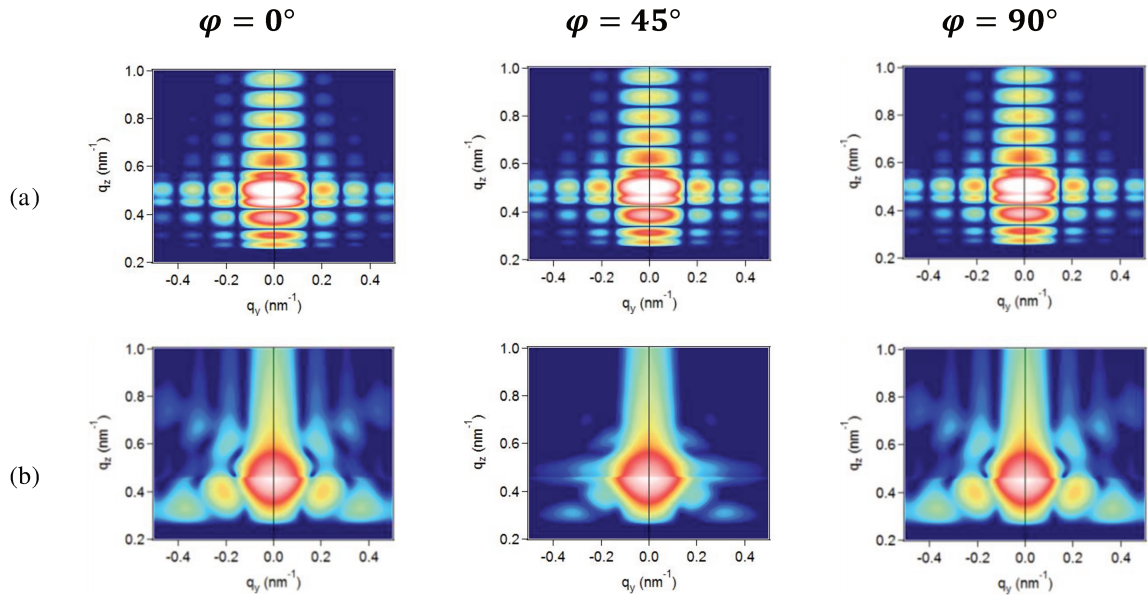


Figure 4 : intensité diffusée calculée dans le cadre de la théorie de la DWBA pour (a) un cylindre et (b) une pyramide à base carrée déposés sur une surface.

I. 2. 2. ii) Facteur de structure

Le facteur de structure $S(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des positions des objets. Ce terme permet donc de décrire l'organisation spatiale des objets déposés sur la surface. Deux situations peuvent alors être distinguées. Tout d'abord, le cas de systèmes dits dilués pour lesquels les objets sont suffisamment espacés les uns des autres pour qu'ils puissent être considérés comme des objets isolés. De ce fait, il n'y aura pas de corrélation entre eux et le facteur de structure de ce type de système vaut un. Ainsi, d'après (18), l'intensité diffusée dépendra presque uniquement du facteur de forme des

objets diffuseurs. Le second cas de figure concerne des systèmes plus concentrés, pour lesquels il peut exister des couplages entre la taille, la forme, l'orientation et la position entre des objets voisins. De ce fait, dans ce cas, les facteurs de forme et de structure sont tous les deux à prendre en compte, rendant le calcul de l'intensité diffusée plus complexe. Certaines approximations sont généralement faites, selon les systèmes considérés, pour simplifier le calcul de l'intensité. Celles-ci sont présentées dans les paragraphes suivants. Ces différents modèles sont par exemple nécessaires pour décrire les différentes étapes de la croissance d'objets lorsque celle-ci est étudiée par GISAXS.

Approximation de découplage

L'approximation de découplage (DA pour Decoupling Approximation en anglais) est un modèle où toutes les corrélations sont négligées ; de ce fait, ce modèle repose sur l'hypothèse qu'il n'y a pas de couplage entre la forme des objets et leur position sur la surface. Revenant et coll. ont montré que ce modèle avait tendance à surestimer l'intensité diffusée à l'origine du réseau réciproque [18]. Cette approximation n'est valable que pour des systèmes peu concentrés ou pour des assemblées d'objets ayant des distributions de tailles étroites.

Approximation de monodispersité locale

Développée par J. S. Pedersen [19], l'approximation de monodispersité locale (LMA pour Local Monodisperse Approximation en anglais) est une approximation valable pour les systèmes présentant des tailles polydisperses et est largement utilisée pour l'interprétation de données expérimentales [18],[21]–[23]. Cette approximation revient à considérer qu'autour de chaque objet, les objets voisins sont de même taille formant ainsi des domaines d'objets ayant des tailles similaires (Cf. Figure 5).

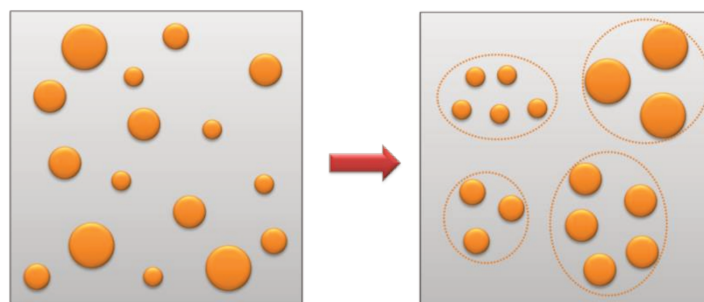


Figure 5 : illustration de l'hypothèse de monodispersité locale utilisée pour le calcul de l'intensité diffusée par une assemblée d'objets déposés sur une surface.

L'intensité diffusée totale $\mathcal{I}(\vec{q})$ devient donc la somme des intensités diffusées par chacun des domaines, pondérée par une distribution de taille et l'équation (18) s'écrit (19) :

$$\mathcal{I}(\vec{q}) \propto \int_0^\infty \mathcal{N}(\mathcal{D}) |\mathcal{F}(\vec{q})|^2 \mathcal{S}(\vec{q}) d\mathcal{D} \quad (19)$$

Par exemple, la distribution de taille, notée $\mathcal{N}(\mathcal{D})$ dans la formule (19), peut être supposée suivre une loi de type log-normale (20). Dans ce cas, le paramètre \mathcal{D} correspond à la taille des objets qui diffusent dans le domaine considéré et le paramètre $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille.

$$\mathcal{N}(x) = \frac{1}{\mathcal{D} \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(\ln x - \ln \mathcal{D})^2}{(\ln \sigma)^2} \right] \text{ avec } \ln \sigma = \frac{1}{\sqrt{2 \ln 2}} \operatorname{asinh} \left(\frac{FWHM}{2\mathcal{D}} \right) \quad (20)$$

Les tailles moyennes et maximales, respectivement notées \mathcal{D}_{moy} et \mathcal{D}_{max} , peuvent également être calculées grâce aux formules (21) et (22) suivantes [23] :

$$\mathcal{D}_{moy} = \mathcal{D} \exp \left[\frac{3}{2} (\ln \sigma)^2 \right] \quad (21)$$

$$\mathcal{D}_{max} = \mathcal{D} \exp [- (\ln \sigma)^2] \quad (22)$$

Modèle de corrélation taille-distance inter-objet

Le modèle de corrélation taille-distance entre les objets (SSCA pour Size Spacing Correlation Approximation en anglais), introduit par R. Lazzari et coll. [20], repose sur l'hypothèse que la distance entre deux objets consécutifs dépend de la taille de chacun de ces objets. Ce modèle permet donc d'introduire une corrélation entre la distance entre les objets et leur taille et peut être utilisé pour des assemblées monodimensionnelles d'objets, lorsque la densité d'objets est importante.

Une comparaison théorique des trois modèles présentés dans les paragraphes précédents, c'est-à-dire les modèles DA, LMA et SSCA, a été réalisée par R. Lazzari et coll. [20] dans le cas d'une chaîne de cylindres et est reportée sur la Figure 6. Pour le modèle SSCA, plusieurs situations sont représentées sur cette figure en fonction du paramètre décrivant le couplage entre la taille et la distance des objets, noté κ . L'observation de l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} montre que deux zones sont à

distinguer ; celles-ci sont notées A et B sur la Figure 6. Ces deux zones peuvent être délimitées par le pic de corrélation, correspondant au maximum d'intensité visible pour $q_{\parallel}D/2\pi \sim \pm 1$. (Cf. Figure 6). Tout d'abord, lorsque le vecteur de diffusion est grand, c'est-à-dire dans la zone A, les trois modèles sont équivalents les uns avec les autres. Cet effet peut s'expliquer par le fait que l'ordre à grande distance est perdu et dans ce cas, l'intensité diffusée ne dépend plus que du facteur de forme des objets qui diffusent. En revanche, dans la zone B, des différences entre les trois modèles sont nettement visibles. Dans le cas de l'approximation DA, l'intensité présente un maximum en $q_{\parallel}D/2\pi = 0$. Ceci illustre bien le résultat de Revenant et coll. [18] : le modèle DA surestime l'intensité à l'origine du réseau réciproque par rapport au modèle LMA pour lequel ce maximum n'est pas visible (Cf. Figure 6a et b). L'introduction de corrélation κ , avec l'utilisation du modèle SSCA, entraîne d'importantes modifications concernant les profils d'intensité. La Figure 6 montre que la position du maximum d'intensité n'est plus simplement reliée à la distance inter-objet D , comme c'est le cas pour les modèles DA et LMA. Plus le couplage κ augmente, plus la position du pic diminue et le pic de corrélation finit par devenir confondu avec le pic spéculaire (Cf. Figure 6e).

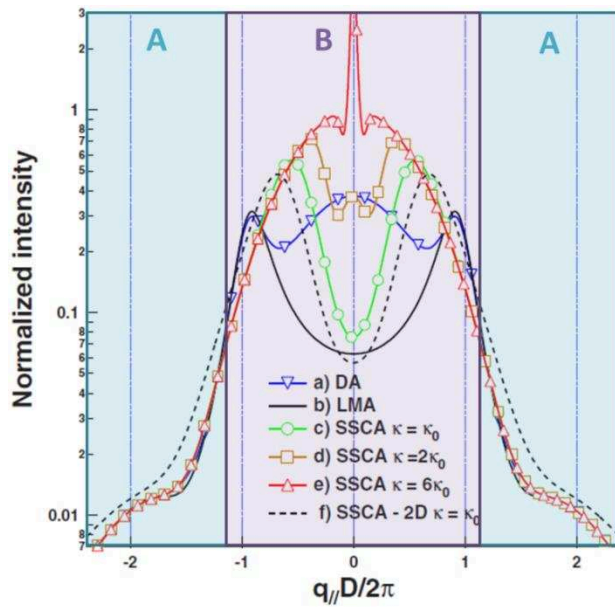


Figure 6 : intensité diffusée par une chaîne de cylindres calculée dans le cadre de différentes approximations (a) DA, (b) LMA et (c), (d), (e) et (f) SSCA pour des valeurs croissantes du paramètre de couplage taille-distance κ [20].

D'un point de vue expérimental, Revenant et coll. ont également comparé ces trois modèles pour des pyramides de tungstène recouvertes par du platine [21]. Pour cela, les données expérimentales ont été simulées en utilisant chacune des trois approximations (DA, LMA et SSCA). Les clichés ainsi obtenus et le cliché expérimental sont reportés sur la Figure

7. Comme cela a été observé sur le profil de la Figure 6a, le cliché calculé dans le cadre de l'approximation DA (Cf. Figure 7c) montre la présence de diffusion proche de l'origine du cliché, c'est-à-dire autour de $q_y = 0$. Cette diffusion n'est pas présente sur le cliché expérimental (Cf. Figure 7a) ; la comparaison de ces deux clichés indique donc que le modèle DA n'est pas approprié pour représenter ce système. Pour ce qui est des modèles LMA et SSCA, les deux clichés calculés sont similaires et reproduisent la distribution d'intensité expérimentale de façon satisfaisante (Cf. Figure 7a, 7b et 7d) et peuvent donc tous deux être utilisés pour les simulations. Cependant, les calculs nécessaires pour mettre en œuvre l'approximation prenant en compte les corrélations taille-objets (modèle SSCA) étant plus complexes, pour l'étude de ce système, les données ont alors été interprétées par les auteurs en utilisant le modèle LMA qui conduisait à des résultats équivalents.

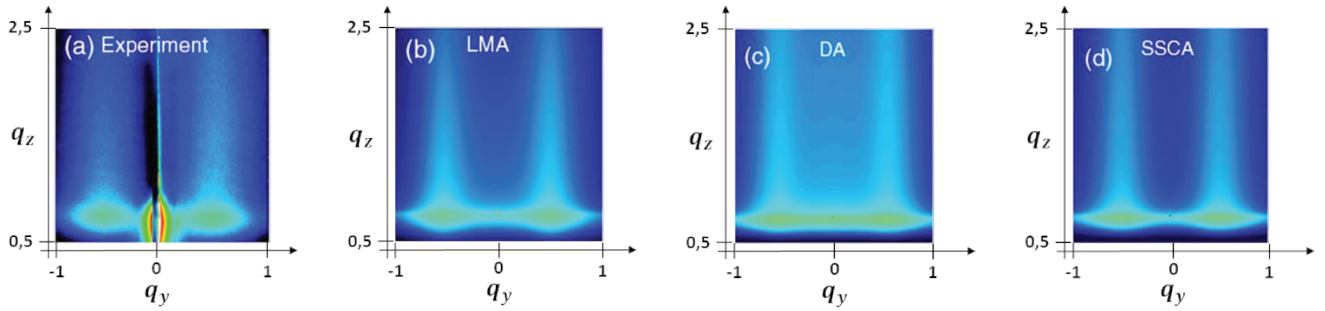


Figure 7 : clichés de diffusion (a) expérimental et calculés dans le cadre de différents modèles (b) LMA, (c) DA et (d) SSCA [21].

Modèle du paracristal

Le modèle du paracristal permet de décrire un désordre entraînant des variations de positions des objets par rapport à un réseau parfait avec une loi de probabilité sur la distance entre deux particules voisines régit par une loi de type gaussienne. Ce modèle, dit du « paracristal 1D », décrit un désordre qui se propage de proche en proche et le facteur de structure peut alors s'écrire de la façon suivante (23) où la distance moyenne entre les particules et l'écart type de la gaussienne sont respectivement notés Λ et σ_Λ [24].

$$S(\vec{q}) = \frac{1 - \exp(-q^2 \sigma_\Lambda^2)}{1 - 2 \exp\left(-\frac{q^2 \sigma_\Lambda^2}{2}\right) \cos(q\Lambda) + \exp(-q^2 \sigma_\Lambda^2)} \quad (23)$$

De la même façon, un modèle de « paracristal 2D » peut être construit grâce à la superposition de deux paracristaux 1D et permet de construire un réseau bidimensionnel. La

Figure 8 représente de façon schématique les modèles du paracristal 1D et 2D et illustre l'élargissement de la fonction définissant la position d'un objet sur un nœud du réseau au fur et à mesure que le nœud considéré est éloigné de l'origine du réseau, dans le cas d'un réseau 1D (Cf. Figure 8a) et d'un réseau 2D (Cf. Figure 8b).

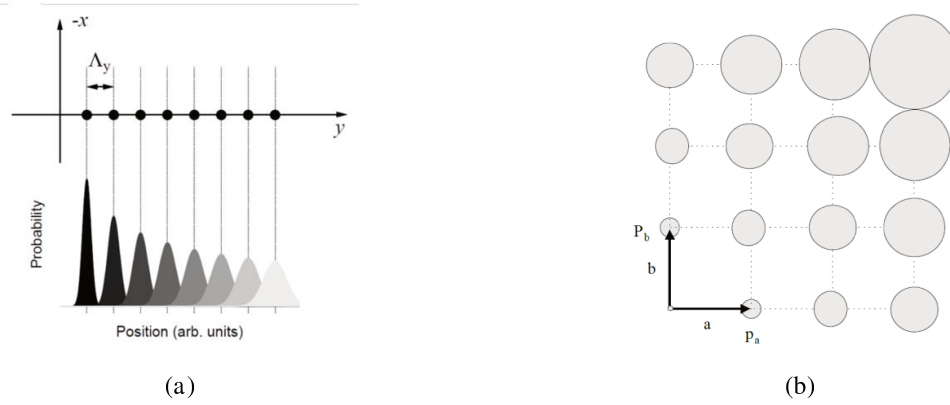


Figure 8 : représentations schématiques des modèles du paracristal (a) 1D [23] et (b) 2D [25].

Modèle de Percus-Yevick

Le modèle de Percus-Yevick [26], quant à lui, est basé sur l'utilisation d'un potentiel d'interaction entre sphères dures dans un fluide. Dans le cadre de cette approximation, le facteur de structure s'écrit alors de la façon suivante (24) :

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = \frac{1}{1 + 24\eta G(qD)} \quad (24)$$

où le paramètre η représente la fraction volumique des sphères dures de diamètre D et avec

$$\begin{aligned} G(x) = & \alpha (\sin(x) - x \cos(x)) / x^3 \\ & + \beta (2x \sin(x) + (2 - x^2) \cos(x) - 2) / x^4 \\ & + \gamma \{-x^4 \cos(x) + 4[(3x^2 - 6) \cos(x) + (x^3 - 6x) \sin(x) + 6]\} / x^6 \end{aligned} \quad (25)$$

où

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (26)$$

$$\beta = \frac{-6\eta(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (27)$$

$$\gamma = \frac{\eta}{2} \alpha \quad (28)$$

Ces différents modèles et approximations permettent de calculer l'intensité diffusée par n'importe quel système. Au cours de ces travaux, les systèmes considérés et qui ont été étudiés par GISAXS sont des surfaces vicinales de saphir. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéresserons donc plus particulièrement à l'intensité diffusée par des surfaces vicinales.

I. 3) Intensité diffusée par des surfaces vicinales

La connaissance de l'expression théorique de l'intensité diffusée par un système avec une géométrie donnée est utilisée afin de pouvoir simuler l'intensité diffusée enregistrée expérimentalement. En effet, la réalisation de simulations des données permet de déterminer de façon quantitative la forme, la taille et l'orientation des objets (connaissance du facteur de forme $\mathcal{F}(\vec{q})$) ainsi que leur organisation sur la surface (connaissance du facteur de structure $\mathcal{S}(\vec{q})$ du système). Comme mentionné dans le paragraphe I. 2), les différents modèles et approximations permettent de calculer de façon théorique l'intensité diffusée par une assemblée d'objets, lorsque celle-ci est irradiée sous incidence rasante. Ces modèles peuvent alors être appliqués à l'étude de n'importe quels systèmes, notamment pour ce qui est des surfaces présentant des marches rectilignes ou des marches crantées, comme c'est le cas pour les surfaces vicinales (voir par exemple Leroy et coll. [27],[28]). De façon générale, la description de la surface repose alors sur le choix d'un **objet élémentaire diffuseur** (c'est-à-dire le choix du facteur de forme) qui sera **répété dans une voire deux directions du plan** (choix du facteur de structure) suivant le modèle du paracristal, 1D ou 2D suivant le système considéré. Dans ce modèle, la caractérisation des surfaces est obtenue à partir de distribution de distance entre marches ou crans voisins. De plus, les corrélations à longue distance sont négligées et les rôles joués par la forme des marches d'une part, et par la distribution des largeurs de terrasses d'autre part, sont ainsi découplés. Les cas des surfaces vicinales présentant des marches rectilignes et des marches crantées sont tous deux décrits de cette façon dans la suite de cette partie [27],[28].

Tout d'abord, pour les surfaces vicinales avec des bords de marches rectilignes, les objets élémentaires sont décrits comme étant des ensembles de plans semi-infinis, parallèles

aux terrasses, allant du bord de marche jusqu'au volume de l'échantillon, empilés les uns sur les autres (Cf. Figure 9a). L'intensité diffusée théorique est obtenue par le produit du module au carré du facteur de forme de cet objet élémentaire par le facteur de structure du système, comme indiqué précédemment par la relation (18). La distance entre deux marches successives est supposée suivre une loi de probabilité, correspondant à la fonction de distribution de la largeur des terrasses. Ces hypothèses permettent alors de calculer le facteur de structure du système à partir de la position des marches, dans le cadre du modèle du paracristal 1D. La description de la surface vicinale par ce modèle prend en compte les corrélations entre la largeur des terrasses et la distance entre deux terrasses successives. Les calculs théoriques ont confirmé que plus la largeur à mi-hauteur de la distribution des largeurs des terrasses augmente, plus la diffusion s'élargit. Cette description de la surface permet donc de modéliser le cas de surfaces vicinales dont les bords de marches sont rectilignes et pour lesquelles la hauteur d'une marche est égale à la hauteur de l'objet élémentaire.

De la même façon, cette description peut également être adaptée pour décrire le cas de regroupement de marches (Cf. Figure 9b), obtenus par des phénomènes de mise en paquets de marches élémentaires. Dans ce cas, une description à deux niveaux d'organisation est nécessaire. En effet, l'objet élémentaire sera une surface vicinale décrite précédemment comme étant une succession de marches élémentaires (Cf. Figure 9a) et la surface totale sera obtenue en superposant plusieurs de ces objets (Cf. Figure 9b). Enfin, concernant les surfaces vicinales crantées, l'objet élémentaire est une rangée d'atomes parallèle au bord de marche débutant au niveau du cran considéré (Cf. Figure 9c). Grâce au modèle du paracristal 2D, cet objet est ensuite répété dans deux directions à savoir les directions parallèle et perpendiculaire aux bords de marches ; la forme du bord de marche est supposée être indépendante de la largeur de la terrasse. Ce second modèle permet donc de décrire une surface vicinale crantée [27].

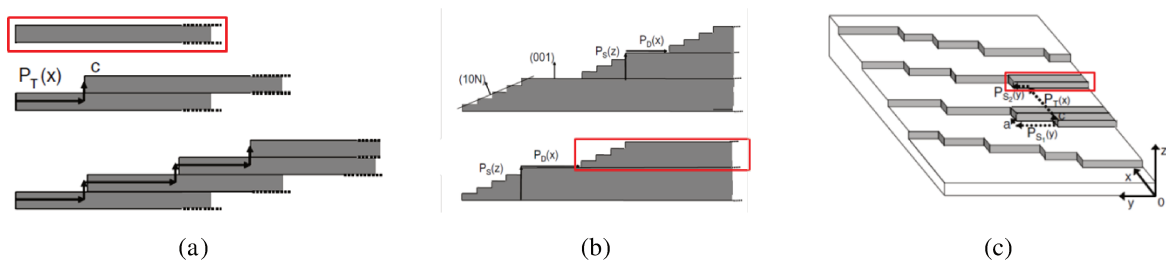


Figure 9 : représentations schématiques du modèle (a) d'une surface vicinale avec des marches rectilignes, (b) d'une surface vicinale présentant une mise en paquets de marches élémentaires et (c) d'une surface vicinale crantée [27] ; les objets élémentaires sont encadrés en rouge dans chacun des cas.

Un programme de simulation, appelé FitGISAXS, a été développé sous Igor Pro 6 [29] par D. Babonneau pour analyser le signal de diffusion expérimental [23]. Ainsi, ce logiciel permet de calculer, en utilisant un formalisme matriciel adapté [30], l'intensité théorique diffusée par un système donné quelconque, irradié sous incidence rasante (l'intensité est calculée dans le cadre de la théorie DWBA) tout en prenant en compte la géométrie de la surface de l'échantillon (forme, dimensions et organisation des objets) et la géométrie du montage expérimental (énergie du faisceau incident, distance détecteur-échantillon). L'analyse des données peut être réalisée en supposant un découplage entre la forme des objets et leurs positions (cas du modèle DA) ou en supposant l'existence de domaines d'objets de tailles homogènes (cas du modèle LMA). De cette façon, la géométrie de l'échantillon est entièrement fixée par l'utilisateur qui peut alors étudier différents types de systèmes tels que par exemple des multicouches, des objets isolés, des assemblées d'objets, des objets enterrés, etc. [23]. Ainsi, **les surfaces vicinales seront décrites en considérant les marches comme étant une assemblée d'objets supportés par un substrat considéré comme infini** (Cf. Figure 10) et les simulations des distributions d'intensité diffusée seront réalisées à l'aide du logiciel FitGISAXS. Enfin, l'indice de réfraction du substrat infini est fixé par les valeurs des coefficients β et δ , présentés dans le deuxième chapitre, à l'énergie utilisée pour le faisceau de rayons X incident [31].

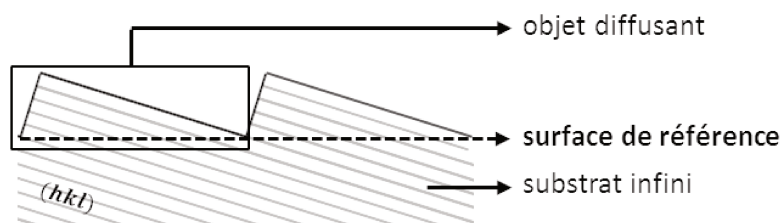


Figure 10 : *représentation schématique d'une surface vicinale décrite par rapport à une surface macroscopique de référence.*

Le modèle utilisé pour décrire cette assemblée d'objets nous permettra donc de déterminer la morphologie de la surface vicinale, à savoir la forme et la taille des marches mais aussi leur organisation dans le plan : direction(s) et période(s). Les résultats obtenus dans le cas de surfaces vicinales de saphir, orientées selon les plans (001), sont décrits dans les paragraphes suivants, tout d'abord dans le cas d'une surface présentant une organisation monodimensionnelle (1D) puis pour une organisation bidimensionnelle (2D) de la surface.

II. Cas d'une surface vicinale organisée dans une direction

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord commencer par présenter le modèle général utilisé pour décrire une surface lorsque celle-ci est constituée de marches rectilignes. Cette représentation pourra alors être appliquée à une surface vicinale d'alumine α dans le cas où la mise en ordre des marches, par traitement thermique, a conduit à une surface avec des marches organisées dans une seule direction. A partir de l'analyse du signal GISAXS expérimental par simulation, nous montrerons qu'il est alors possible de déterminer la période et la forme des marches présentes sur la surface et qu'une estimation de la longueur des marches peut également être obtenue. De plus, nous montrerons que la comparaison des données calculées avec les données expérimentales permet de valider à la fois le choix du modèle et les valeurs des différentes variables du modèle déterminées par simulation avec le logiciel FitGISAXS décrit précédemment.

II. 1) Présentation du modèle général

Concernant, la surface vicinale de saphir organisée dans une direction, les marches sont modélisées par des prismes à base rectangulaire de largeur D_y , de longueur D_x et de hauteur H comme présenté sur la Figure 11.

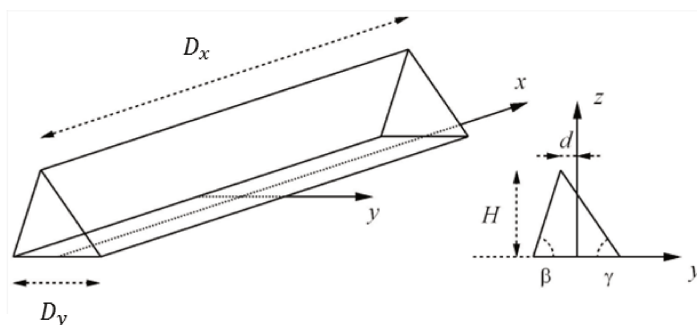


Figure 11 : schéma du modèle géométrique utilisé pour décrire la forme des objets dans le cas général de surfaces vicinales avec une organisation monodimensionnelle [22].

D_x : longueur, D_y : largeur, H : hauteur, et
 d : asymétrie du prisme.
 β et γ : angles à la base.

Le modèle général des prismes, inclus dans le logiciel de simulation FitGISAXS, permet d'introduire, ou non, une asymétrie des prismes grâce au paramètre notée d sur la Figure 11 qui peut être relié à un facteur de symétrie, noté A par la suite. Lorsque les prismes sont alignés selon une direction x , comme représenté sur la Figure 11, le facteur de forme,

dans le cadre de l'approximation BA présentée dans le paragraphe précédent, s'exprime alors de la façon suivante (29) [22] :

$$F(\vec{q}) = D_x \text{sinc}\left(q_x \frac{D_x}{2}\right) D_y \times \int_0^H \left(1 - \frac{z}{H}\right) \text{sinc}\left[q_y \frac{D_y}{2} \left(1 - \frac{z}{H}\right)\right] \times \exp\left[-iz \left(q_y A \frac{D_y}{2H} - q_z\right)\right] dz \quad (29)$$

Dans cette expression (29), le paramètre A , avec $-1 \leq A \leq 1$, traduit l'asymétrie du prisme et peut être relié aux angles à la base du prisme, notés β et γ sur la Figure 11, grâce aux relations (30). Dans le cas particulier de prismes symétriques, c'est-à-dire pour des prismes dont la section triangulaire dans le plan (yz) est isocèle, le paramètre d est nul ce qui entraîne que $A = 0$ et dans ce cas les deux angles à la base β et γ sont égaux.

$$A = \frac{2d}{D_y} = 1 - \frac{2H}{D_y \tan(\beta)} = \frac{2H}{D_y \tan(\gamma)} - 1 \quad (30)$$

Ce modèle général des prismes montre que de nombreux paramètres sont nécessaires pour décrire parfaitement la forme de l'objet diffuseur utilisé pour représenter les marches présentes sur la surface. Néanmoins, une réduction du nombre de variables peut être réalisée à partir d'hypothèses concernant la géométrie de la surface vicinale d'alumine α . Cette simplification du modèle est faite dans le but de fixer les valeurs de certains paramètres pour ainsi faciliter la simulation des données expérimentales. Les paragraphes suivants présentent donc dans un premier temps les hypothèses réalisées puis les résultats obtenus suite aux simulations effectuées en s'appuyant sur les différentes conditions ainsi fixées.

II. 2) Application du modèle à une surface vicinale organisée monodimensionnellement

II. 2. 1) Evaluation de la période

La Figure 12a présente le cliché GISAXS expérimental $(q_y; q_z)$ enregistré lorsque la direction du faisceau incident est alignée avec la direction du bord de marches. Deux tiges de diffusion sont clairement visibles sur ce cliché ce qui indique donc que les marches de la

surface vicinale sont organisées de façon périodique dans la direction considérée, notée y par la suite.

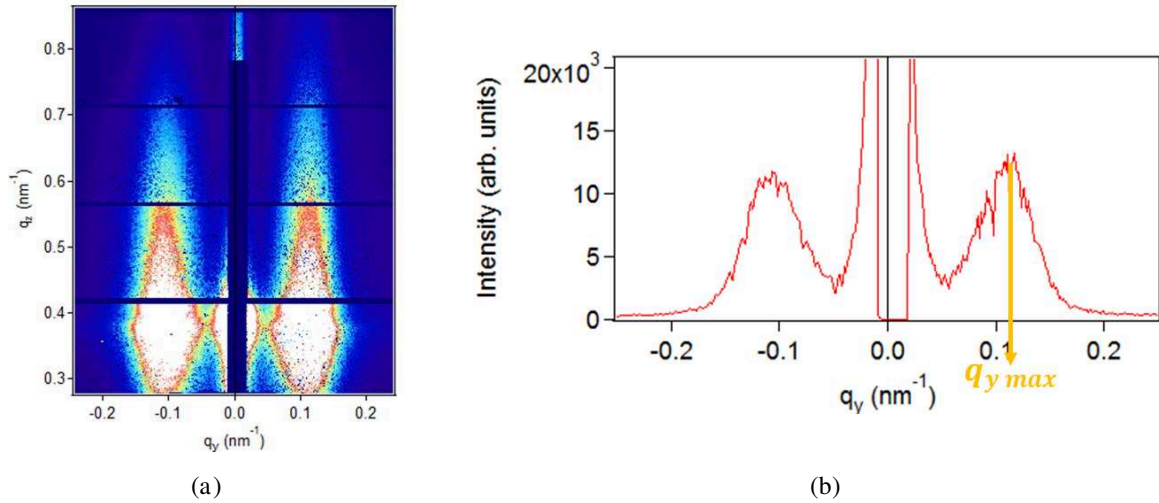


Figure 12 : (a) cliché GISAXS expérimental ($q_y; q_z$) enregistré lorsque la direction des bords de marches est parallèle avec la direction du faisceau de rayons X incident pour une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 10° et traitée à 1250°C pendant 8 h sous oxygène et (b) coupe du cliché (a) à $q_z = 0,38\text{ nm}^{-1}$, permettant d'évaluer la période des marches.

Comme indiqué dans le premier chapitre, la période Λ_y des marches est inversement proportionnelle à la position des tiges de diffusion sur l'axe horizontal q_y [32] et peut donc être évaluée à partir des clichés GISAXS expérimentaux. Une coupe à une valeur q_z constante est réalisée sur le cliché de diffusion ($q_y; q_z$) et permet notamment de déterminer la valeur de q_y pour laquelle le maximum d'intensité diffusée est obtenu ; cette valeur est notée $q_{y\text{ max}}$ sur la Figure 12b. Il faut remarquer que le maximum d'intensité proche de $q_y = 0\text{ nm}^{-1}$ n'est pas à prendre en compte car il correspond à une partie des faisceaux réfractés et réfléchis qui ne sont pas totalement masqués par le puits. Pour l'étude présentée sur la Figure 12, la valeur de $q_{y\text{ max}}$ est de $0,108\text{ nm}^{-1}$; la période des marches Λ_y est donc de 58 nm . Cette première analyse simple du signal ne permet pas d'accéder à la distribution de taille des objets ; celle-ci ne pourra être obtenue qu'à partir de la simulation des données qui sera détaillée plus loin.

II. 2. 2) Détermination du profil de la surface

L'enregistrement de séries de clichés GISAXS ($q_y; q_z$) expérimentaux en fonction de l'angle de rotation φ (Cf. Figure 1), c'est-à-dire l'enregistrement de séries de clichés ($q_y; q_z$) en fonction de l'orientation des bords de marches par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident, peut apporter des éléments de réponse à la question de la symétrie, ou non,

du profil des marches présentes à la surface dans le cas d'une surface vicinale organisée de façon monodimensionnelle. En effet, dans le cas où le profil des marches est symétrique (c'est-à-dire $A = 0$ dans le modèle décrit au paragraphe II. 1)), un cliché $(q_y; q_z)$ avec un signal de diffusion symétrique sera enregistré dans la situation où le faisceau de rayons X est parfaitement aligné avec le bord de marches. Au contraire, si tous les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux, enregistrés pour les différentes valeurs de l'angle de rotation φ , sont asymétriques cela voudra alors dire que la forme des marches est asymétrique (c'est-à-dire $A \neq 0$).

Une partie des travaux d'A. Fakhri avait porté sur la détermination de la forme du profil des surfaces vicinales d'alumine α organisée dans une direction et sur l'évolution de ce profil en fonction de la durée de traitement thermique et ce, pour différentes valeurs de l'angle de miscut m_1 [33]. Ces observations avaient été réalisées par l'analyse d'images de microscopie à force atomique de différents échantillons à partir desquelles la période et la hauteur des marches avaient alors été relevées afin notamment de pouvoir tracer les profils des surfaces considérées. Des séries de clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux ont été enregistrées, dans le cas de surfaces vicinales d'alumine α organisées dans une seule direction, sur une plage angulaire en φ située autour de la position où les bords de marches sont alignés avec la direction du faisceau de rayons X incident et ce, pour différents échantillons. Le premier échantillon présente un angle de miscut m_1 de 10° et a été traité pendant 8 h à 1250°C sous oxygène ; les deux autres ont tous deux été traités pendant 16 h à 1250°C sous air mais ont des angles de miscut m_1 de 1° et 5° . L'évolution du signal de diffusion ainsi mesuré en fonction de l'angle φ permet de déterminer si les marches de ces trois surfaces peuvent être considérées comme symétriques ou non.

Pour chacun des trois échantillons, les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux obtenus lorsque le signal est le plus symétrique possible, sont reportés sur la Figure 13. Dans le cas de la surface vicinale avec un angle de miscut m_1 de 10° , les deux tiges visibles sur le cliché (Cf. Figure 13a) semblent symétriques. De ce fait, **les simulations réalisées pour l'interprétation des données enregistrées pour cet échantillon peuvent être faites en utilisant un modèle de prisme dont le profil est un triangle isocèle ($A = 0$)**. En revanche, pour les échantillons avec des angles de miscut m_1 de 1° et 5° , les clichés expérimentaux, respectivement présentés sur les Figure 13b et c, sont asymétriques.

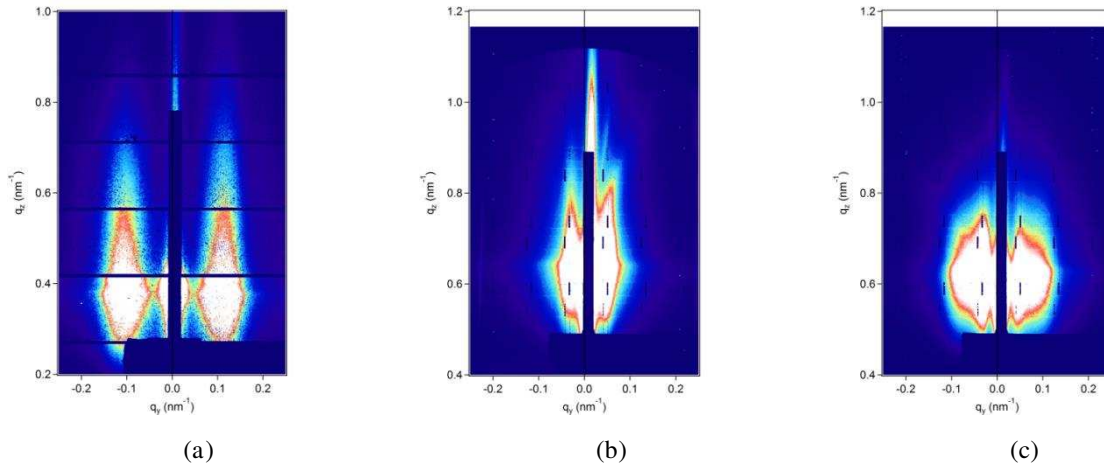


Figure 13 : clichés $(q_y; q_z)$ GISAXS expérimentaux de surfaces vicinales d'alumine α avec un angle de miscut m_1 de (a) 10° traitée à 1250°C pendant 8 h sous oxygène et de (b) 1° et (c) 5° traitées à 1250°C pendant 16 h sous air.

II. 2. 3) Estimation de la longueur des marches

Le modèle mathématique décrivant les prismes tient également compte de leur longueur D_x (Cf. Figure 11), qui doit être fixée afin de pouvoir réaliser les simulations des données. Cependant, dans le cas où les directions des bords de marches et du faisceau de rayons X incident sont parallèles, la mesure n'est pas sensible à l'influence de D_x . En revanche, les clichés enregistrés dans des situations où ces deux directions ne sont plus alignées l'une avec l'autre dépendent fortement de la valeur de la longueur des marches D_x . Les simulations réalisées sur un seul cliché ne sont donc pas suffisantes pour déterminer la longueur des prismes nécessaire. Le paragraphe suivant présente la méthode utilisée afin de pouvoir estimer cette longueur grâce aux séries de données GISAXS expérimentales enregistrées au cours de ces travaux.

Pour une onde, la longueur de cohérence transverse (ou spatiale), c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde considérée, est généralement notée ξ_T . Cette longueur ξ_T , correspond à la distance sur laquelle deux ondes vont pouvoir interférer l'une avec l'autre dans la direction transverse. De ce fait, les ondes diffusées par deux objets espacés d'une certaine distance dans la direction transverse ne vont pouvoir interférer que dans le cas où cette distance est inférieure à la longueur de cohérence du faisceau de rayons X. D'un point de vue expérimental, la longueur de cohérence transverse d'un faisceau de rayons X dépend du montage utilisé et notamment de la taille de la source et de la distance entre la source et l'échantillon. Ainsi, pour une source donnée, plus la source

sera petite et regardée de loin, plus sa longueur de cohérence transverse ξ_T sera grande. De plus, la longueur de cohérence transverse augmente avec une diminution de l'énergie du faisceau de rayons X considéré [34],[35]. Concernant les campagnes expérimentales de GISAXS menées sur la ligne BM02 à l'ESRF, la longueur de cohérence transverse du faisceau utilisé pour l'acquisition des données de cet échantillon a pu être calculée selon la relation (31) où λ est la longueur d'onde du rayonnement considéré, D est la distance entre le monochromateur et le détecteur et S est l'ouverture des fentes à la sortie du monochromateur et correspond donc à la taille du faisceau de rayons X incident. Dans la configuration utilisée pour l'enregistrement des données correspondant à l'échantillon considéré dans ce paragraphe, la valeur de la longueur de cohérence obtenue est de $\xi_T = 528 \text{ nm}$.

$$\xi_T = \frac{\lambda D}{S} \quad (31)$$

La valeur de la longueur des marches peut être comparée avec la longueur de cohérence transverse ξ_T du faisceau de rayons X utilisé pour l'enregistrement des données expérimentales. Pour une surface organisée dans une direction, l'intensité diffusée se situe uniquement sur une faible plage angulaire, notée δ_φ sur la Figure 14, autour de la position pour laquelle les directions du faisceau incident et des bords de marches sont alignées. Une série de clichés GISAXS $(q_y; q_z)$ expérimentaux a été enregistrée par rotation de l'échantillon autour de l'axe φ (Cf. Figure 1) sur une plage angulaire de 16° avec un pas angulaire de $0,05^\circ$. L'ensemble de ces données peut être représenté sous la forme d'une carte $(q_y; \varphi)$, reportée sur la Figure 14.

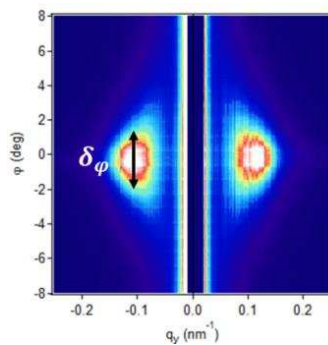


Figure 14 : carte $(q_y; \varphi)$ expérimentale obtenue à $q_z = 0,38 \text{ nm}^{-1}$ dans le cas de la surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul présentant des bords de marches $\langle 110 \rangle$ et traitée pendant 8 h à 1250°C sous oxygène.

La Figure 15 montre différentes cartes $(q_y; \varphi)$ calculées pour plusieurs valeurs de longueurs D_x des prismes : 100 nm, 500 nm, 1000 nm et 1500 nm en fixant la largeur D_y à la

valeur déterminée dans le paragraphe II. 2. 1). Naturellement, plus les prismes sont courts plus la plage angulaire δ_φ présentant un signal diffusé est étendue (Cf. Figure 15a et d par exemple). De ce fait, une estimation de la longueur des prismes peut alors être obtenue en comparant les largeurs des distributions d'intensité de ces cartes calculées (Cf. Figure 15) avec celle de la carte expérimentale (Cf. Figure 14). Pour l'échantillon présenté ici, la longueur des marches D_x est donc de l'ordre de 1000 nm et est supérieure à la longueur de cohérence transverse du faisceau. En supposant que l'énergie et la taille du faisceau de rayons X restent constantes, pour avoir une longueur de cohérence de 1000 nm, il faudrait augmenter la distance d'environ 20 m ! Une autre solution serait de diminuer l'énergie du faisceau de rayons X, sans changer les distances du montage ; dans ce cas pour une longueur de cohérence de 1000 nm, il faudrait alors travailler avec un faisceau ayant une énergie de

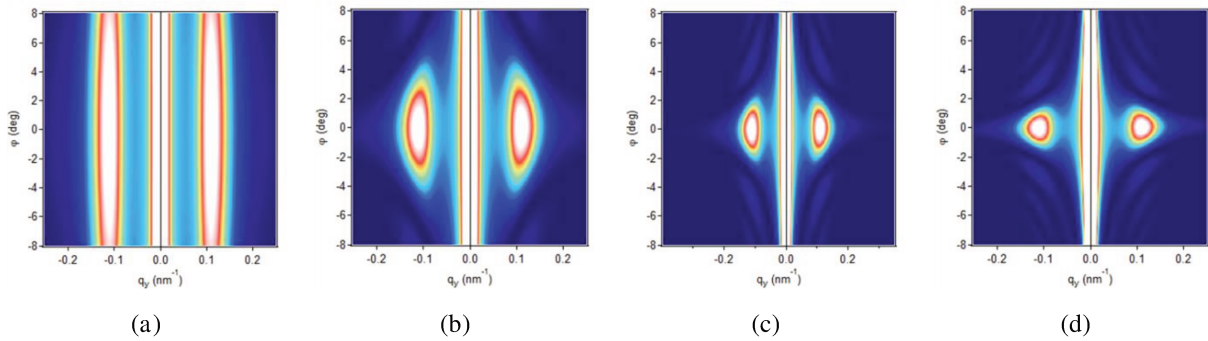


Figure 15 : cartes $(q_y; \varphi)$ calculées à $q_z = 0,38 \text{ nm}^{-1}$ et pour différentes longueurs de marches D_x
(a) $D_x = 100 \text{ nm}$, (b) $D_x = 500 \text{ nm}$, (c) $D_x = 1000 \text{ nm}$ et (d) $D_x = 1500 \text{ nm}$.

5,13 keV, des temps de comptage plus longs seraient nécessaires pour compenser la diminution d'intensité due à la diminution de l'énergie du faisceau. Avec la configuration expérimentale utilisée au cours de ces travaux sur la ligne BM02, la valeur de la longueur étant supérieure à la longueur de cohérence ξ_T du faisceau il n'est alors pas possible de la déterminer avec plus de précision.

II. 2. 4) Relation entre la période et la largeur des prismes

Dans le modèle de l'assemblée de prismes de largeur D_y répartis périodiquement sur un réseau présentant une période Λ_y , utilisé pour décrire les surfaces vicinales organisées dans une direction, la valeur du rapport Λ_y/D_y traduit l'espacement de deux marches consécutives sur la surface. En effet, un rapport Λ_y/D_y supérieur à 1 signifie qu'il n'y a aucun contact entre deux marches voisines, si $\Lambda_y/D_y = 1$ les marches se touchent et donc la

surface est totalement recouverte par des marches, enfin un rapport Λ_y/D_y inférieur à 1 correspondrait à une situation où il y aurait superposition des marches et dans ce cas, la forme de l'objet à prendre en compte devrait être différente. De ce fait, la simulation des données GISAXS expérimentales permet donc de déterminer si la surface est totalement recouverte par des marches ou non. Cet aspect a été abordé dans le cas de la surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul présentant des bords de marches $\langle 110 \rangle$ et traitée pendant 8 h à 1250°C sous oxygène. L'image topographique obtenue par AFM et le cliché expérimental de diffusion dans le plan $(q_y; q_z)$, enregistré pour une valeur de l'angle φ de 60° , sont reportés sur la Figure 16. Cette position angulaire pour l'observation d'un signal de diffusion s'explique de par le fait que, pour une surface vicinale organisée dans une seule direction, le signal de diffusion ne sera obtenu que dans la situation où les bords de marches sont alignés avec la direction du faisceau de rayons X incident et sur une faible plage angulaire autour de cette position. Or, la procédure d'orientation de l'échantillon décrite précédemment (Cf. Chapitre 2) revient à dire que pour $\varphi = 0^\circ$, le faisceau de rayons X est aligné sur la direction $[110]$. Etant donné que les bords de marches de cet échantillon correspondent à la direction cristallographique $[010]$ de l'alumine α , le signal de diffusion est donc bien observable pour une valeur de l'angle φ de 60° (valeur de l'angle entre les directions $[110]$ et $[010]$, Cf. Figure 15 du chapitre 1).

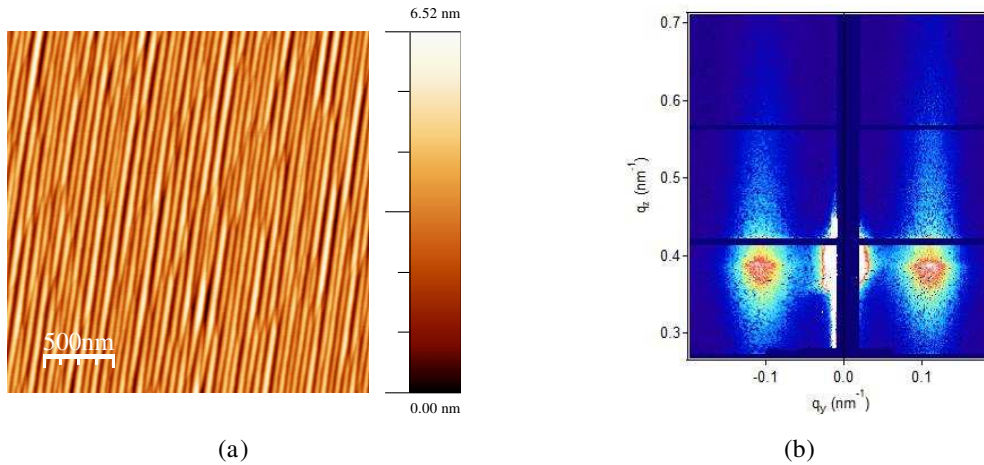


Figure 16 : (a) image obtenue par AFM et (b) cliché $(q_y; q_z)$ expérimental enregistré à $\varphi = 60^\circ$, dans le cas de la surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul présentant des bords de marches $\langle 110 \rangle$ et traitée pendant 8 h à 1250°C sous oxygène.

Afin de déterminer l'influence de la valeur du rapport Λ_y/D_y sur la modélisation du système considéré, des simulations des données expérimentales ont été réalisées pour différentes valeurs du rapport Λ_y/D_y , à savoir pour 1 ; 1,25 ; 1,5 et 2. Pour toutes ces

simulations, en accord avec la valeur estimée précédemment (Cf. paragraphe II. 2. 3)), la longueur des prismes D_x a été fixée à 1000 nm. Dans chacun des cas, les coupes horizontales simulées ont été comparées avec le profil d'intensité expérimental (Cf. Figure 17a).

Les courbes présentées sur la Figure 17a représentent l'intensité diffusée en fonction de la composante q_y du vecteur de diffusion, enregistrée de façon expérimentale et simulée en fixant le rapport Λ_y/D_y aux quatre valeurs mentionnées ci-dessus, c'est-à-dire 1 ; 1,25 ; 1,5 et 2. Cette figure montre clairement que l'intensité diffusée calculée dépend de la valeur du rapport Λ_y/D_y . Tout d'abord pour ce qui est de la position du maximum de la distribution d'intensité, dans le cas des rapports $\Lambda_y/D_y = 1$ et $\Lambda_y/D_y = 1,25$, les positions des maxima des courbes expérimentale et simulées sont situées au même endroit alors que, dans le cas des rapports $\Lambda_y/D_y = 1,5$ et $\Lambda_y/D_y = 2$, les maxima sont obtenus à des valeurs de q_y différentes. De ce fait, un rapport Λ_y/D_y supérieur à 1,25 ne semble donc pas adapté pour reproduire les données expérimentales de cet échantillon. Ensuite, pour des grandes valeurs de q_y , la Figure 17a montre que la distribution d'intensité est beaucoup mieux reproduite lorsque $\Lambda_y/D_y = 1$, puisqu'un décalage est visible entre les données expérimentales et la simulation

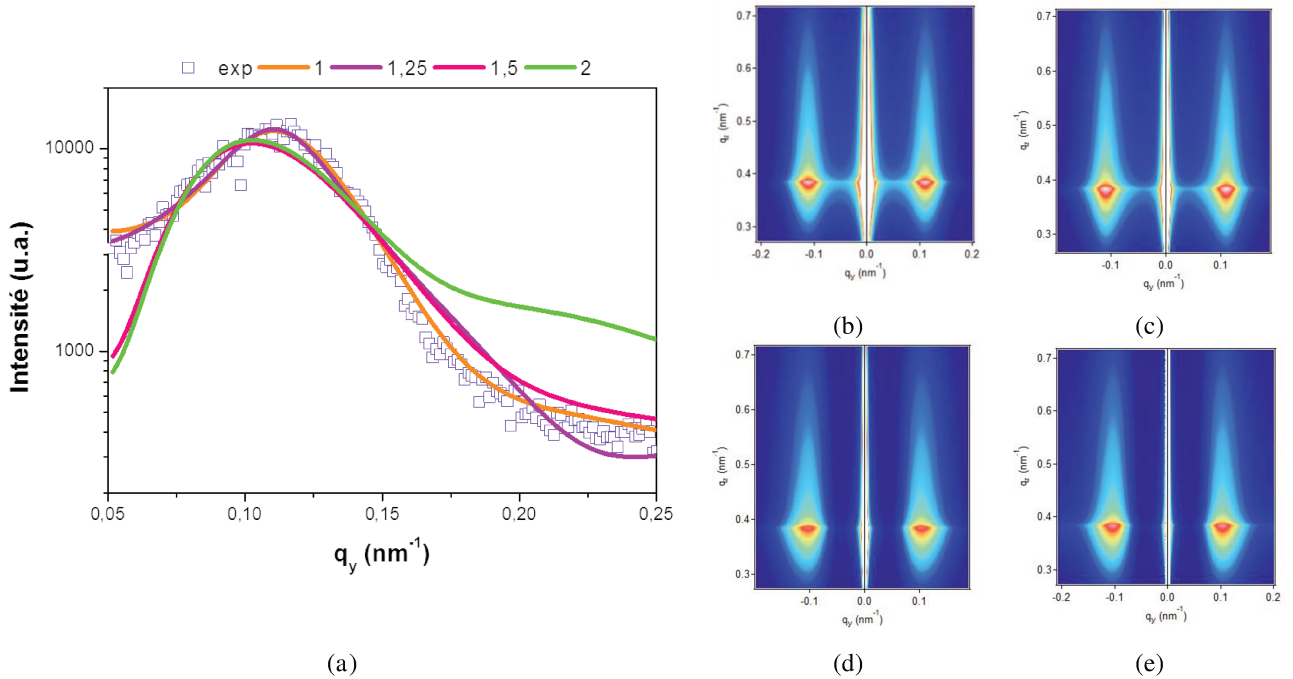


Figure 17 : (a) profils d'intensité diffusée expérimental et simulés à $q_z = 0,38 \text{ nm}^{-1}$ et pour différentes valeurs du rapport Λ_y/D_y et clichés ($q_y; q_z$) simulés avec un rapport Λ_y/D_y de (b) 1, (c) 1,25, (d) 1,5 et (e) 2.

pour un rapport Λ_y/D_y de 1,25. Les différents clichés ($q_y; q_z$) calculés à partir des valeurs obtenues par simulation sont présentés sur les Figure 17b, 17c, 17d et 17e. Ces clichés confirment également que le cliché obtenu pour $\Lambda_y/D_y = 1$ (Cf. Figure 17b) reproduit mieux la distribution d'intensité 2D enregistrée expérimentalement (Cf. Figure 16b) que les trois autres.

L'ensemble des valeurs des différents paramètres du modèle obtenus suite à ces quatre simulations a été relevé et est donné dans le Tableau 1. Dans ce tableau, le facteur noté R est calculé en effectuant la différence entre l'intensité expérimentale et l'intensité simulée. Ce paramètre permet donc de comparer la « qualité » des simulations les unes par rapport aux autres : plus la valeur de R sera proche de zéro, meilleure sera la simulation et inversement. D'après le Tableau 1, une augmentation de la valeur du rapport Λ_y/D_y entraîne une diminution de la largeur des prismes D_y déterminée par simulation et une augmentation de l'incertitude. De plus, étant donné que la hauteur H est reliée à la largeur D_y selon la relation (32), la hauteur H diminue également avec l'augmentation du rapport Λ_y/D_y . Par AFM, l'analyse des images topographiques de cet échantillon conduit à une valeur de la période de 56 nm et une hauteur de 4,3 nm. La comparaison des valeurs obtenues par AFM et par simulation montre donc que plus le rapport Λ_y/D_y augmente plus la cohérence avec les résultats AFM diminue. De plus, la valeur du facteur R augmente avec la valeur du rapport Λ_y/D_y , ce qui signifie que les données simulées reproduisent de moins en moins bien les données expérimentales.

Λ_y/D_y	1	1,25	1,5	2
D_x (nm)	1000	1000	1000	1000
D_y (nm)	$48 \pm 0,26$	$41 \pm 0,26$	$33 \pm 0,40$	$25 \pm 0,40$
H (nm)	4,23	3,6	2,93	2,19
R	-7 739	-11 460	46 653	35 170

Tableau 1 : récapitulatif des valeurs des différentes variables du modèle obtenues par simulation des données expérimentales GISAXS.

La comparaison de ces résultats permet donc d'affirmer que la valeur du rapport Λ_y/D_y la plus adaptée aux données expérimentales considérées est $\Lambda_y/D_y = 1$. Après un traitement thermique de 8 h à 1250 °C sous oxygène, la surface est donc constituée d'un ensemble de prismes jointifs à base rectangulaire et à section triangulaire symétrique. La largeur de ces rectangles est en moyenne proche de 48 nm tandis que leur longueur moyenne

est typiquement de 1 micron. La hauteur moyenne des prismes est quant à elle voisine de 4 nm ce qui correspond à un empilement d'environ 18 à 20 marches élémentaires de hauteur $c/6$.

II. 3) Conclusion : représentation schématique d'une surface vicinale présentant une organisation 1D

La modélisation des données GISAXS expérimentales enregistrées pour la surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul traité pendant 8 h à 1250°C sous oxygène se fait en déterminant le facteur de forme des objets diffuseurs et le facteur de structure du système. Tout d'abord, comme mentionné dans le premier paragraphe de ce chapitre, le facteur de forme des objets doit être calculé dans le cadre de la théorie DWBA (Cf. paragraphe I. 1. 3)) à cause de l'incidence rasante nécessaire à l'acquisition du signal de diffusion. L'organisation monodimensionnelle des marches de la surface vicinale considérée peut être modélisée par une assemblée de prismes à base rectangulaire, présentés sur la Figure 11, et dont la transformée de Fourier de la forme du prisme est donnée par la relation (29). La longueur des prismes D_x , quant à elle, a pu être estimée à 1000 nm à partir de la série de clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés pour cet échantillon autour de la position où le faisceau de rayons X est aligné avec les bords de marches de la surface (Cf. paragraphe II. 2. 3)). Nous pouvons également noter que la valeur de D_x ainsi estimée semble cohérente avec l'image obtenue par AFM reportée sur la Figure 16a présentant des marches dont la longueur est de l'ordre du micron. La série de clichés GISAXS expérimentaux a également permis de supposer que la section triangulaire d'un prisme dans le plan (yz) est isocèle (Cf. paragraphe II. 2. 2)). Cette hypothèse entraîne alors que le facteur de symétrie A , donné par l'expression (30) reliant les angles à la base β et γ au rapport de la hauteur H et de la largeur D_y du prisme (Cf. Figure 11), est nul et que les angles β et γ sont égaux. De ce fait, le rapport H/D_y peut être fixé en fonction de la valeur de l'angle de miscut m_1 de l'échantillon considéré selon la relation (32).

$$\frac{H}{D_y} = \frac{\tan(m_1)}{2} \quad (32)$$

Pour ce qui est de l'organisation de la surface, les prismes sont répartis de façon périodique dans la direction y , avec une période notée Λ_y , selon le modèle du paracristal 1D. De plus, il a été montré dans le paragraphe II. 2. 4) que l'hypothèse d'une surface totalement recouverte par des marches, c'est-à-dire correspondant à la situation où la période Λ_y est égale à la largeur des marches D_y , reproduit mieux les données expérimentales.

Enfin, les simulations ont été menées en utilisant l'approximation de monodispersité locale (LMA) (Cf. paragraphe I. 2. 2. ii)). Grâce à ces différentes hypothèses, les simulations concernant les données expérimentales enregistrées pour cet échantillon peuvent alors être réalisées afin d'ajuster les valeurs des variables du modèle restantes telles que la largeur des marches D_y et la distribution de taille sur la largeur. Ainsi, la valeur moyenne de la largeur D_y des marches est, pour cet échantillon, égale à 48 nm et, d'après la relation (32) en utilisant la valeur de l'angle de miscut m_1 de 10° , la hauteur correspondante est donc de 4,3 nm. La Figure 18 présente des clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux et calculés avec les valeurs des paramètres ainsi déterminés par simulation et ce, pour différentes valeurs de l'angle de rotation φ centrées sur $\varphi = 60^\circ$ qui est la situation où les bords de marches et la direction du faisceau de rayons X incident sont alignés. Plusieurs conclusions découlent de la comparaison de ces clichés les uns avec les autres. Tout d'abord, les clichés expérimentaux illustrent que le signal est maximal lorsque les bords de marches sont alignés avec la direction du faisceau de rayons X incident (Cf. Figure 18a pour $\varphi = 60^\circ$). Ces clichés montrent également que plus l'angle de rotation φ s'éloigne de $\varphi = 60^\circ$, plus le signal de diffusion devient asymétrique et finalement disparaît (Cf. Figure 18a pour $\varphi = 63^\circ$). De plus, la comparaison des clichés calculés pour chacune de ces situations avec les clichés expérimentaux permet de constater que les données expérimentales sont reproduites de façon satisfaisante et ce, pour différentes valeurs de l'angle de rotation φ . Ces résultats indiquent donc bien que la surface vicinale de saphir, découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul, organisée dans une direction, obtenue après un traitement thermique à 1250°C pendant 8 h sous oxygène peut être décrite par un modèle consistant en un assemblage périodique de prismes. De plus, les différentes hypothèses réalisées pour décrire la géométrie de la surface ainsi que les valeurs déterminées pour chacune des variables du modèle sont validées par le bon accord entre les données expérimentales et calculées.

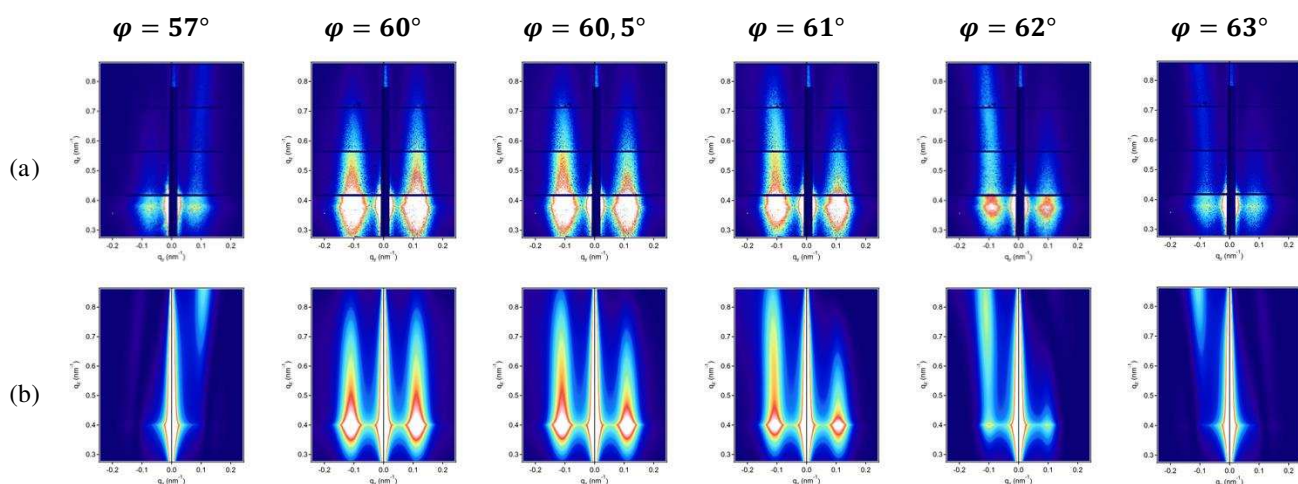


Figure 18 : clichés (q_y ; q_z) (a) expérimentaux et (b) calculés *dans le cas d'une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 10° et traitée à 1250°C pendant 8 h sous oxygène.*

III. Cas d'une surface vicinale organisée dans deux directions

Il a été mentionné dans le premier chapitre, qu'une atmosphère d'oxygène pur pendant le traitement thermique semblait favoriser l'apparition d'un réseau 2D sur les surfaces vicinales de saphir avec de grands angles de miscut m_1 . Tous les résultats présentés dans ce paragraphe concernent donc **une surface vicinale de saphir ayant un angle de miscut m_1 de 10° traitée à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur.** Dans ces conditions expérimentales, le réseau 2D se met en place à partir d'une dizaine d'heures passées à 1250°C . Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord commencer par montrer que les mesures de diffusion centrale sous incidence rasante permettent de confirmer la présence de l'organisation périodique bidimensionnelle observée par AFM. L'interprétation des données expérimentales de GISAXS et de GIXD nous permettra ensuite de déterminer la forme des objets, leur organisation sur la surface et leur orientation par rapport au réseau bidimensionnel.

III. 1) Diffusion centrale sous incidence rasante et surfaces ordonnées selon deux directions

L'étude par GISAXS de ce type de surfaces a été réalisée en suivant l'évolution du signal de diffusion en fonction de la rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface

vicinale (Cf. Figure 1). Le signal GISAXS a été enregistré sur 360° avec un pas angulaire de $0,5^\circ$, ce qui a conduit à l'acquisition de 720 clichés bidimensionnels $(q_y; q_z)$. L'ensemble de ces clichés permet de reconstruire la distribution tridimensionnelle de l'intensité diffusée au voisinage de l'origine du réseau réciproque. Différentes représentations de ces données peuvent être réalisées et ont été utilisées au cours de ces travaux ; celles-ci sont présentées dans la suite de ce paragraphe.

Tout d'abord, une représentation tridimensionnelle de la distribution d'intensité diffusée par la surface de l'échantillon 2D est reportée sur la Figure 19a. Cette figure montre que la distribution d'intensité varie en fonction de l'altitude z . Cet effet peut être illustré à partir de tranches bidimensionnelles horizontales de la distribution d'intensité 2D, c'est-à-dire dans le plan $(q_x; q_y)$, pouvant être faites pour n'importe quelle altitude, c'est-à-dire pour n'importe quelle valeur de q_z . Plusieurs tranches ont, à titre d'exemple, été réalisées à partir

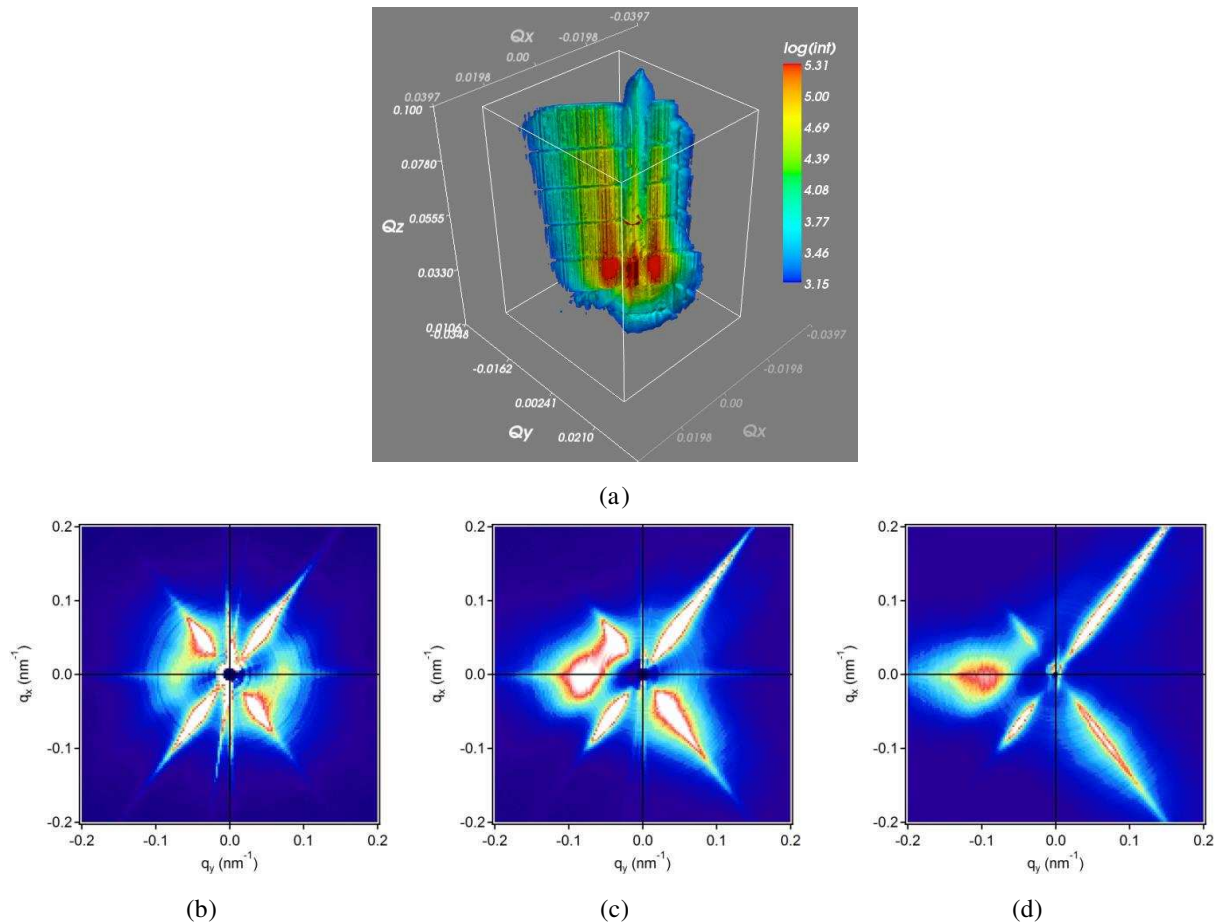


Figure 19 : (a) *représentation tridimensionnelle de la distribution de l'intensité diffusée à l'origine du réseau réciproque* et tranches bidimensionnelles $(q_x; q_y)$ réalisées à (b) $q_z = 0,28 \text{ nm}^{-1}$, (c) $q_z = 0,62 \text{ nm}^{-1}$, et (d) $q_z = 0,97 \text{ nm}^{-1}$ pour une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 10° et traitée à 1250°C pendant 32 h sous oxygène.

de ces données à $q_z = 0,28 \text{ nm}^{-1}$, $q_z = 0,62 \text{ nm}^{-1}$, et $q_z = 0,97 \text{ nm}^{-1}$ et sont respectivement reportées sur les Figure 19b, 19c et 19d. L'épaisseur de ces trois tranches est identique et vaut $\Delta q_z = 0,02 \text{ nm}^{-1}$. Ces différentes cartes montrent que le signal de diffusion GISAXS évolue en fonction de l'altitude et possède des distributions d'intensité différentes selon l'altitude à laquelle la tranche est réalisée.

L'ensemble des données expérimentales peut également être représenté en projetant la totalité de la distribution d'intensité dans le plan $(q_x; q_y)$. La méthode utilisée pour obtenir cette représentation, à partir des données expérimentales issues de l'enregistrement de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de rotation, est décrite ci-après. Tout d'abord, des tranches $(q_x; q_y)$ horizontales ont été réalisées à plusieurs altitudes q_z , uniformément réparties sur la hauteur totale. Ensuite, la projection d'intensité est obtenue en sommant l'intensité diffusée en chacun des points de ces différentes coupes (Cf. Figure 20a). La carte $(q_x; q_y)$ ainsi construite (Cf. Figure 20b) rend compte de la totalité de la distribution d'intensité diffusée au voisinage de l'origine du réseau réciproque.

Quelle que soit la façon de présenter l'ensemble de l'intensité diffusée par GISAXS (sous forme d'une représentation tridimensionnelle, d'une coupe bidimensionnelle ou d'une projection bidimensionnelle), les données obtenues pour cet échantillon montrent **la présence de plusieurs paires de tiges de diffusion clairement visibles à différentes positions angulaires**.

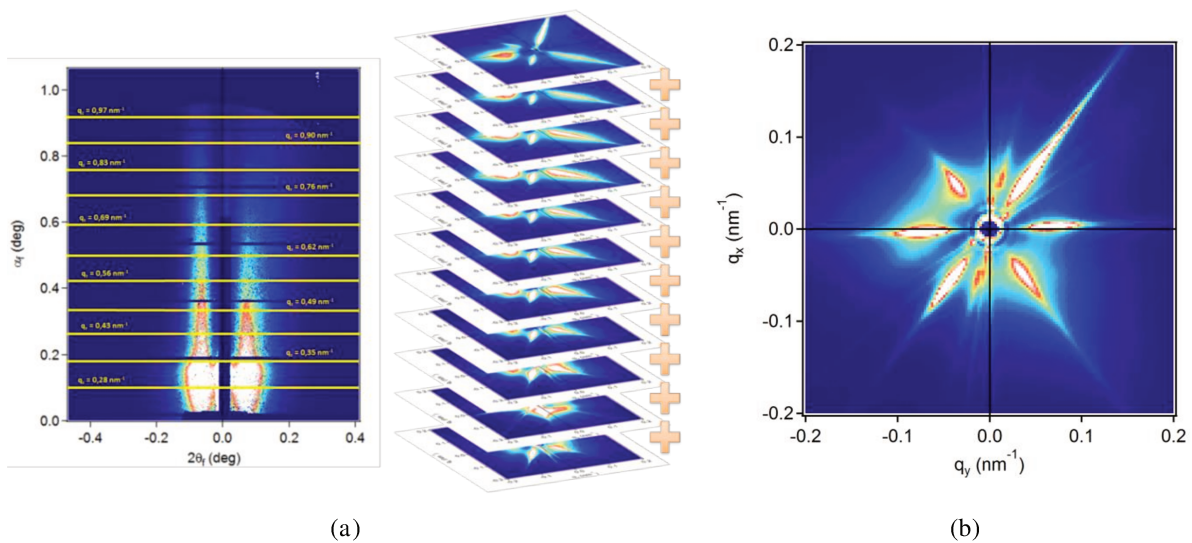


Figure 20 : (a) illustration du calcul permettant de représenter la *projection de la distribution d'intensité* diffusée et (b) projection de l'*intensité obtenue à partir des données expérimentales* de GISAXS pour une surface vicinale d'alumine α présentant un angle de miscut m_1 de 10° et traitée à 1250°C pendant 32 h sous oxygène.

La Figure 21a présente une image AFM du même échantillon, à savoir la surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et traitée à 1250°C pendant 32 h sous une atmosphère d'oxygène pur. Cette image illustre bien le fait que la morphologie de la surface obtenue dans ces conditions de traitement thermique est très différente de la situation où la surface est organisée dans une seule direction, présentée dans le paragraphe II. Il est ainsi nettement observable que les marches rectilignes (Cf. Figure 16a) ont été remplacées par des marches avec une forme plus complexe (Cf. Figure 21a). La Figure 21c correspond à l'image obtenue par autocorrélation de l'image topographique (Cf. Figure 21a) de cette surface. Des profils de la fonction d'autocorrélation ont également été tracés, dans deux directions différentes, à partir de la Figure 21c, et sont tous deux reportés sur les Figure 21d et 21e. Des maxima, ou harmoniques, sont nettement visibles sur les deux profils (Cf. Figure 21d et 21e). La présence de ces harmoniques sur ces deux profils confirme bien que la surface visible sur cette image est organisée de façon périodique dans deux directions distinctes.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par microscopie à force atomique avec ceux de diffusion centrale, la transformée de Fourier de l'image topographique (Cf. Figure 21a) a également été réalisée et est reportée sur la Figure 21b. Ainsi, nous pouvons remarquer que la transformée de Fourier de l'image AFM (Cf. Figure 21b) et la carte $(q_x; q_y)$ réalisée à une altitude $q_z = 0,28\text{ nm}^{-1}$ (Cf. Figure 19b) présentent clairement les mêmes directions. Etant donné que les résultats obtenus par GISAXS sont issus d'une zone de la surface de l'échantillon beaucoup plus grande (plusieurs millimètres carré) que la zone sondée par la pointe de l'AFM, la comparaison des données obtenues par ces deux mesures permet donc de conclure que **l'image topographique, présentée sur la Figure 21a, est représentative de la surface de l'échantillon.**

L'objectif des paragraphes suivants est d'analyser de façon quantitative les signaux expérimentaux de GISAXS et de GIXD dans le but de pouvoir déterminer précisément la morphologie de la surface de l'échantillon considéré. Pour cela, comme dans le cas de la mise en ordre monodimensionnelle, l'interprétation des données, enregistrées dans le cas de la surface organisée dans deux directions, se fait en considérant que la surface est constituée d'un objet élémentaire répété de façon périodique dans deux directions du plan. Ainsi pour décrire parfaitement la surface de l'échantillon, il est donc nécessaire de **déterminer d'une**

part la forme et la métrique du réseau bidimensionnel et d'autre part la forme et les dimensions du motif qui le décore. La forme des objets élémentaires est clairement observable par diffraction de surface où la présence de facettes induit l'apparition de tiges de troncature parfaitement définies. La forme et les dimensions du motif seront alors caractérisées à l'aide des mesures de diffraction sous incidence rasante. Le réseau, quant à lui, présente des dimensions nanométriques et correspond donc dans l'espace réciproque à un signal proche du centre des nœuds étudiés. En principe, l'information doit être contenue à la fois autour de chaque tache de diffraction et au centre de l'espace réciproque. Probablement à cause d'une certaine distribution de distance, les taches satellites autour des taches de diffraction n'ont pas pu être observées. Cependant, comme indiqué précédemment, la présence du réseau est visible dans le signal de diffusion centrale, c'est donc à partir de ces mesures que le réseau sera caractérisé.

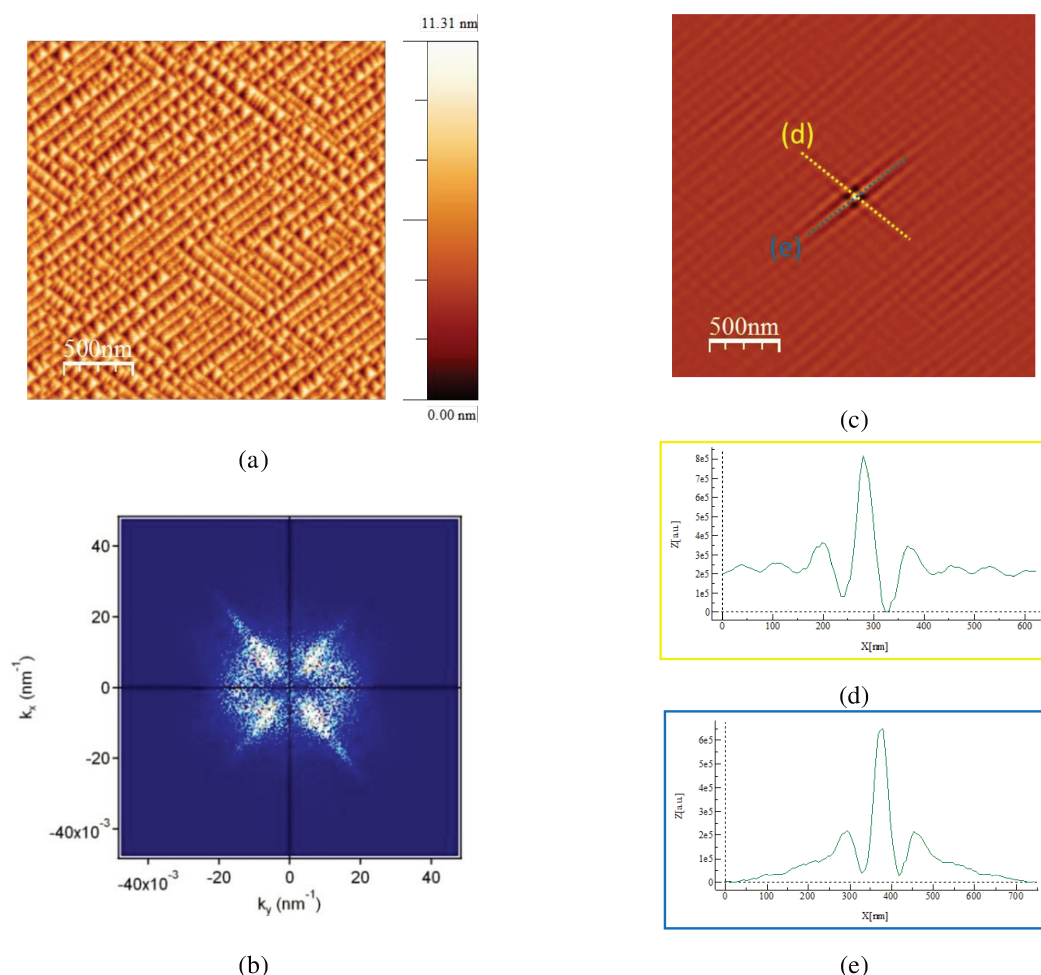


Figure 21 : (a) image topographique d'une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut de 10° traitée à 1250°C pendant 32 h sous O_2 , (b) transformée de Fourier de l'image topographique (a), (c) image auto-corrélée de l'image topographique (a), (d) et (e) profils réalisés à partir de (c) dans les deux directions tracées en pointillés.

III. 2) Etude du motif par GIXD

III. 2. 1) Considérations préliminaires

Comme indiqué dans le chapitre précédent, des échantillons présentant des organisations différentes ont été étudiés par diffraction de surface. Tout d'abord, concernant le cas d'une surface de saphir taillée parallèlement aux plans (001), correspondant donc à un angle de miscut m_1 nul, les différentes cartes du nœud 113 montrent clairement la présence d'une tige de troncature. Cette tige est parallèle à l'axe \vec{c}^* et est visible sur les coupes (hl) et (kl) de l'espace réciproque (Cf. Figure 22b et 22c), elle est donc clairement due à la présence d'une surface parallèle aux plans (001) ce qui naturellement est attendu puisque l'angle de miscut est, pour cet échantillon, nul. La mosaïcité des cristaux de saphir est très faible (typiquement 3 millièmes de degré), la forme de la tige dans le plan (hk) traduit essentiellement la contribution de l'appareil.

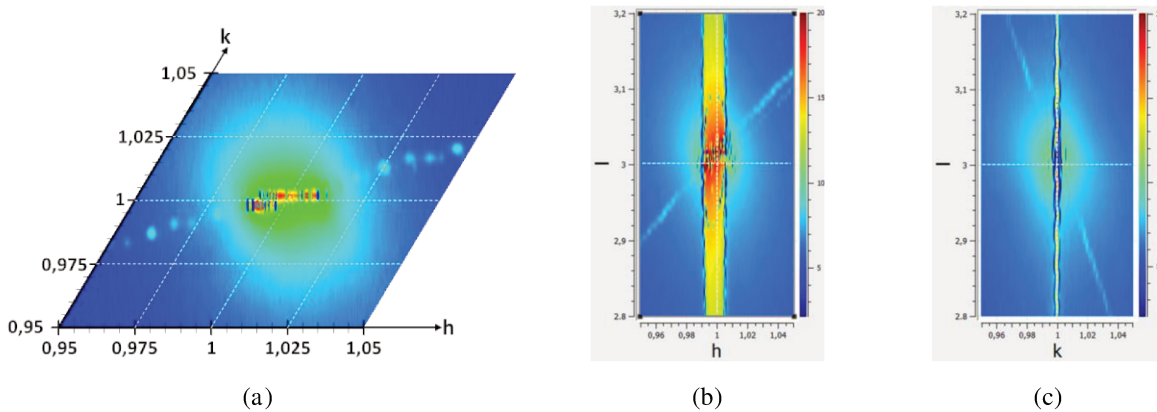


Figure 22 : mesures par GIXD de la distribution d'intensité autour du nœud 113 dans le cas d'une surface de saphir taillée parallèlement aux plans (001) ; (a) coupe (hk) à $l = 3$, (b) coupe (hl) à $k = 1$ et (c) coupe (kl) à $h = 1$.

Pour ce qui est d'une surface vicinale brute, c'est-à-dire découpée avec un angle de miscut (ici $m_1 = 10^\circ$) mais n'ayant subi aucun traitement thermique, les cartes obtenues par GIXD pour le même nœud présentent une répartition de l'intensité diffusée différente (Cf. Figure 23) de celle de la surface plane. En effet, la coupe dans le plan (hk) à $l = 3$ montre que, pour la surface plane, l'intensité diffusée est localisée au centre du nœud 113 (Cf. Figure 22a) alors que dans le cas de la surface vicinale brute, l'intensité est allongée dans le plan (hk) (Cf. Figure 23a). De la même façon, pour ce qui est des coupes verticales, une tige de troncature non parallèle à l'axe \vec{c}^* est observable dans le plan (kl) à $h = 1$ (Cf. Figure 23c)

mais pas dans le plan (hl) à $k = 1$ (Cf. Figure 23b). L'ensemble de ces deux coupes implique donc que cette tige de troncature est inclinée.

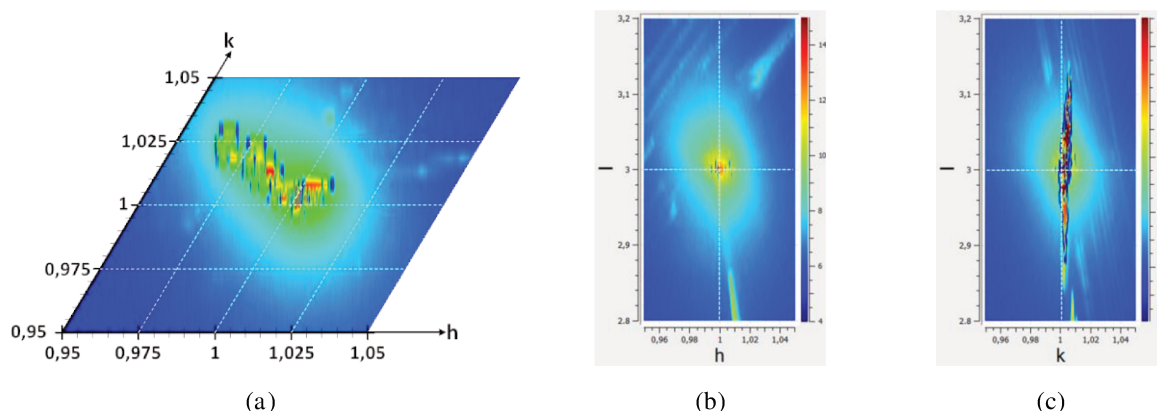


Figure 23 : mesures par GIXD de la distribution d'intensité autour du nœud 113 dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° brute ; (a) coupe (hk) à $l = 3$, (b) coupe (hl) à $k = 1$ et (c) coupe (kl) à $h = 1$.

Pour cet échantillon, l'étude par GIXD a été poursuivie en mesurant l'intensité diffusée présente autour du nœud 012. Ainsi, des profils de l'intensité mesurée en fonction de l'indice k pour différentes valeurs du paramètre l ont été obtenus à partir de la carte (kl) à $h = 0$ de ce nœud et sont reportés sur la Figure 24a. Deux pics d'intensité sont nettement visibles sur les différents scans présentés sur la Figure 24a. Nous pouvons remarquer que le comportement des deux pics en fonction de la valeur du paramètre l est différent. En effet, la position en k du pic A est constante en fonction de l'altitude l alors que celle du pic B varie comme le montre la Figure 24b. Ces deux pics peuvent être reliés à la présence de deux tiges de troncature : l'une est parallèle à l'axe \vec{c}^* (pic A) alors que l'autre est inclinée (pic B). Cela montre que la tige A est normale aux plans (001), qui sont les plans formant les terrasses des marches. De plus, la pente de la droite correspondant aux positions du pic B permet de déterminer l'angle entre les deux tiges et la valeur obtenue est de 10° . Cette observation indique qu'il y a un angle de 10° entre la normale aux plans (001) et la tige B qui peut être considérée comme la normale à un autre plan à déterminer. D'après la définition d'une surface vicinale, ces résultats permettent de conclure que cette seconde tige inclinée est observable à cause de la présence de la surface vicinale moyenne de l'échantillon créée lors de la découpe du monocristal d'alumine α avec un angle de miscut $m_1 = 10^\circ$.

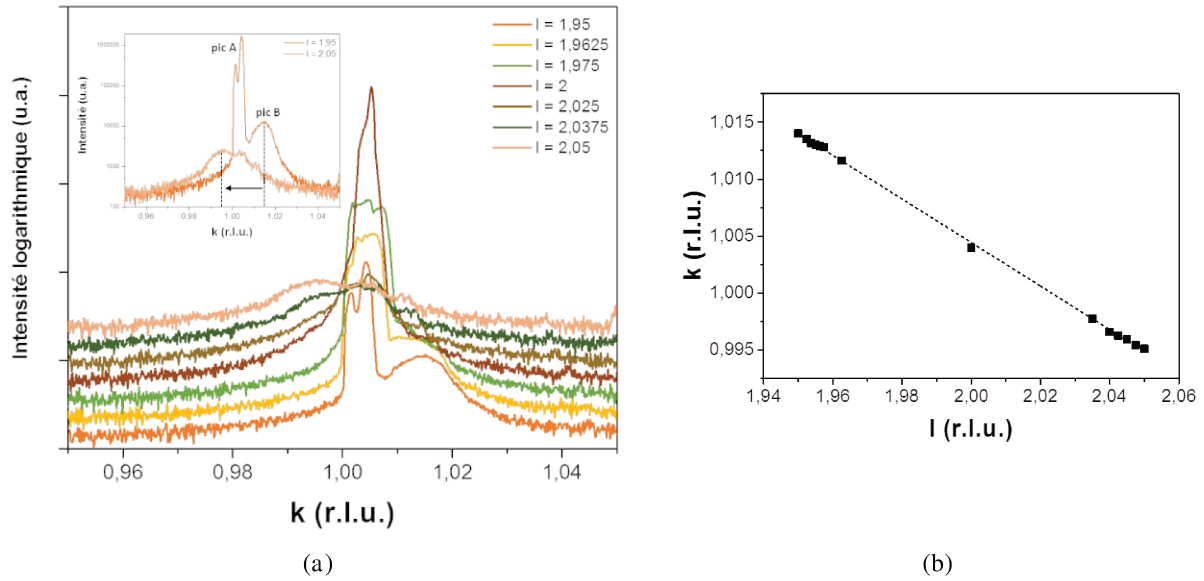


Figure 24 : intensité diffusée mesurée par GIXD autour du nœud 012 dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° brute ; (a) scans $[0kl]$ enregistrés pour différentes hauteurs l et (b) évolution de la position du pic B en k en fonction de l'altitude l .

La Figure 25 présente la distribution d'intensité diffusée au voisinage du nœud 113, dans le cas d'une surface vicinale avec un angle de miscut m_1 de 10° et ayant subi un traitement thermique conduisant à une surface organisée dans deux directions différentes ; l'échantillon étudié ici par GIXD est le même que celui présenté précédemment et dont l'image AFM est reportée sur la Figure 21a. Ces coupes du nœud 113 montrent que le signal de diffusion enregistré est complexe et est très différent de ceux obtenus pour les deux surfaces précédentes (Cf. Figure 22 et Figure 23). Une interprétation du signal de diffusion, de cet échantillon en lien avec la géométrie de la surface, est proposée dans les paragraphes suivants.

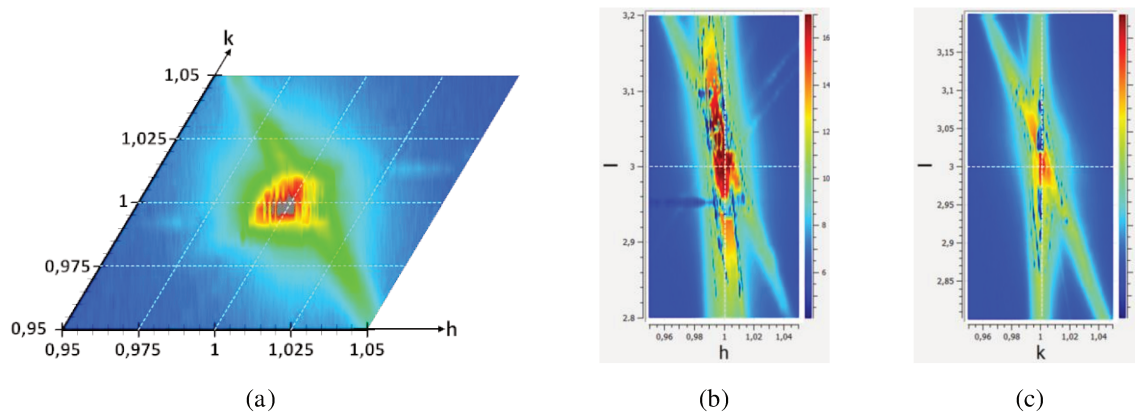


Figure 25 : mesures par GIXD de la distribution d'intensité autour du nœud 113 dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° présentant une organisation bidimensionnelle ; (a) coupe (hk) à $l = 3$, (b) coupe (hl) à $k = 1$ et (c) coupe (kl) à $h = 1$.

III. 2. 2) Détermination de la forme du motif

La distribution d'intensité diffractée par la surface a été enregistrée dans le cas de la surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul, traitée à 1250°C pendant 32 h sous atmosphère d'oxygène pur. L'objectif de ce paragraphe est de relier la répartition expérimentale de l'intensité diffractée à la morphologie de la surface de l'échantillon considéré. La Figure 26 présente des coupes du nœud 113 enregistrées dans le plan (hk) à différentes altitudes, c'est-à-dire pour les valeurs du paramètre l suivantes $l = 3,5$, $l = 3,25$ et $l = 2,5$ (Cf. Figure 26, respectivement a, b et c). En comparant ces cartes (hk) qui coupent la distribution d'intensité présente au voisinage d'un nœud du réseau réciproque à différentes valeurs du paramètre l , nous pouvons remarquer que, pour une altitude l fixée, l'intensité du nœud 113 est très nettement divisée en trois taches plus ou moins espacées du centre du nœud et les unes des autres (Cf. Figure 26a, 26b et 26c). De plus, cette séparation de l'intensité est également observable à toutes les altitudes l considérées pour ce nœud sauf en $l = 3$ (Cf. Figure 25a et Figure 26a, 26b et 26c). Les coordonnées $(h; k; l)$ du centre de chacune des taches ont été relevées puis reportées dans deux graphiques présentant d'une part, l'évolution du paramètre h en fonction de l (Cf. Figure 26d) et d'autre part, l'évolution du paramètre k en fonction de l (Cf. Figure 26e). Ces deux graphiques montrent que les coordonnées des taches sont parfaitement alignées et forment donc trois droites distinctes. Cette observation illustre la présence de trois tiges de diffusion, notées CTR 1, CTR 2 et CTR 3 (pour Crystal Truncation Rods en anglais) autour du nœud 113. De plus, ces trois tiges passent par le point de coordonnées $(1; 1; 3)$ qui est le centre du nœud considéré. Ces mesures indiquent donc bien l'existence de trois tiges de troncature, plus ou moins inclinées, passant par le centre du nœud ; ce qui explique que la coupe réalisée à $l = 3$ ne présente pas les trois taches (Cf. Figure 25a) observées sur les autres coupes faites à $l \neq 3$ (Cf. Figure 26a, b et c).

La comparaison de l'ensemble des données enregistrées par GIXD montre que de telles tiges de diffusion ne sont visibles que dans le cas où la surface est organisée dans deux directions. En effet, une telle séparation de l'intensité diffusée en trois taches n'est observée ni lorsque l'angle de miscut m_1 est nul ni dans le cas de la surface vicinale brute (Cf. Figure 27 a et 27b respectivement) et ce, quelle que soit l'altitude l considérée.

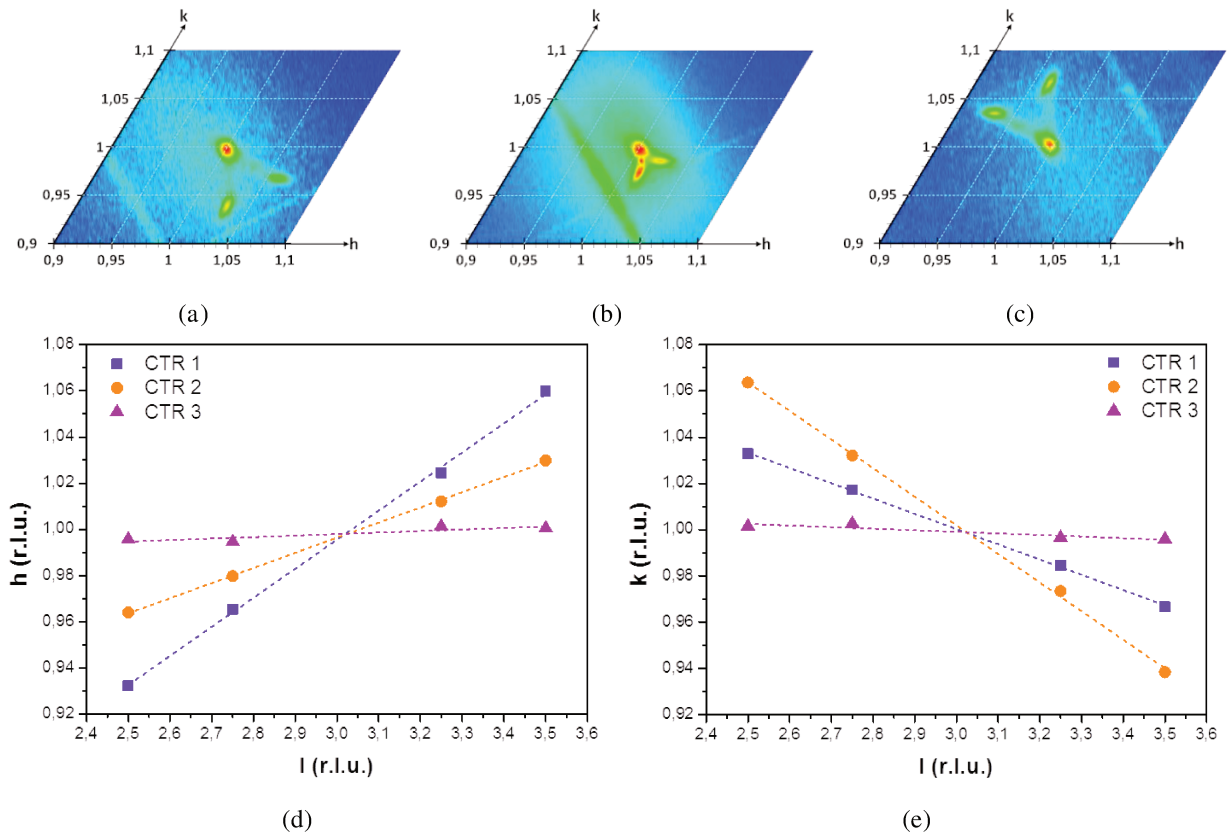


Figure 26 : coupes dans le plan (hk) de la distribution d'intensité autour du nœud 113 dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° présentant une organisation bidimensionnelle réalisées à (a) $l = 3,5$, (b) $l = 3,25$ et (c) $l = 2,5$ et (d) et (e) relevés des coordonnées des taches de diffraction montrant la présence de trois tiges de troncature (CTR) passant par le centre du nœud 113.

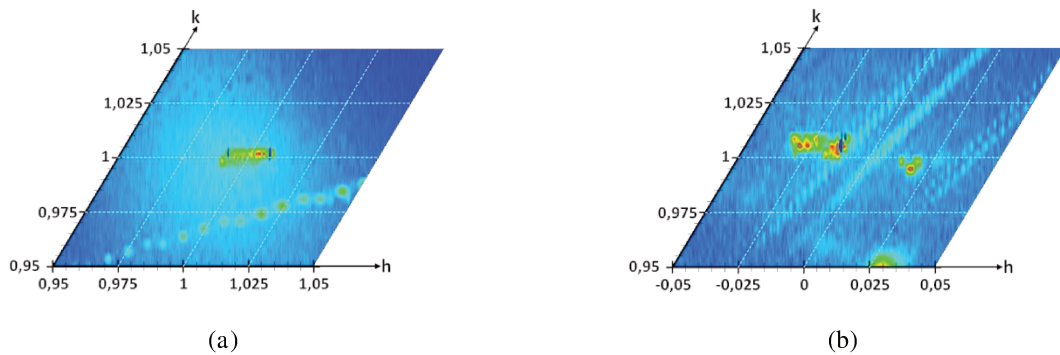


Figure 27 : mesures par GLXD de la distribution d'intensité ; (a) coupe (hk) à $l = 3,2$ pour le nœud 113 d'une surface plane de saphir et (b) coupe (hk) à $l = 2,2$ pour le nœud 012 d'une surface vicinale d'alumine α avec un angle de miscut m_1 de 10° non traitée thermiquement.

Les tiges de troncature sont observées sur les nœuds du réseau réciproque dès lors que des surfaces sont présentes et traduisent donc la présence d'objets facettés. Une étude approfondie de ces tiges permet de décrire précisément la forme des objets. De plus, lorsque la diffusion présente au voisinage des nœuds a pour origine un effet lié à la forme de la surface, l'ensemble des nœuds du réseau réciproque sera affecté de façon identique. Au contraire, dans le cas où l'origine de la diffusion est un effet de déplacement (comme par

exemple le cas de la présence de dislocations ou de contraintes [36]–[39]), l'influence sur la distribution d'intensité dépend également de la direction dans laquelle l'intensité est mesurée, c'est-à-dire du vecteur de diffusion \vec{q} , et ne sera donc pas identique sur tous les nœuds du réseau réciproque.

Dans le cas de la surface vicinale organisée dans deux directions, l'intensité diffractée a également été mesurée au voisinage d'autres nœuds du réseau réciproque, à savoir les nœuds $1\bar{1}2$ et 012 . Les cartes dans le plan (hk) enregistrées à des altitudes l différentes du centre du nœud sont présentées sur la Figure 28. Ces cartes montrent que, comme pour le nœud 113 , l'intensité diffractée mesurée au voisinage des nœuds $1\bar{1}2$ et 012 , est séparée en trois taches distinctes (Cf. Figure 28). De la même façon que pour le nœud 113 , les coordonnées des taches obtenues sur le nœud $1\bar{1}2$ ont à nouveau été relevées puis reportées sur les graphiques montrant l'évolution des paramètres h , respectivement k , en fonction de l'altitude l présentés sur les Figure 28c et 28d. Ces deux graphiques illustrent le fait que les taches observées sur les cartes (hk) sont parfaitement alignées et forment donc bien trois tiges de troncature passant par le centre du nœud considéré, c'est-à-dire passant par le point de coordonnées $(1; -1; 2)$.

Les équations des droites tracées sur les graphiques de la Figure 26 dans le cas du nœud 113 et ceux de la Figure 28 pour ce qui est du nœud $1\bar{1}2$ peuvent être obtenues par régression linéaire pour les différentes tiges de troncature, notées CTR. Ces équations et les coordonnées des vecteurs directeurs de ces droites sont reportées dans le Tableau 2 et ces dernières indiquent clairement que les tiges visibles sur le nœud 113 sont identiques à celles coupant le nœud $1\bar{1}2$. Cette observation confirme donc que les tiges de troncature sont bien un effet de la forme de la surface puisque tous les nœuds sont affectés de la même façon. La suite de ce paragraphe est donc dédiée à la présentation de l'étude de ces tiges de troncature, celles enregistrées autour du nœud 113 , dans le but de déterminer précisément la forme des objets élémentaires dont l'assemblage constitue cette surface vicinale présentant une organisation 2D.

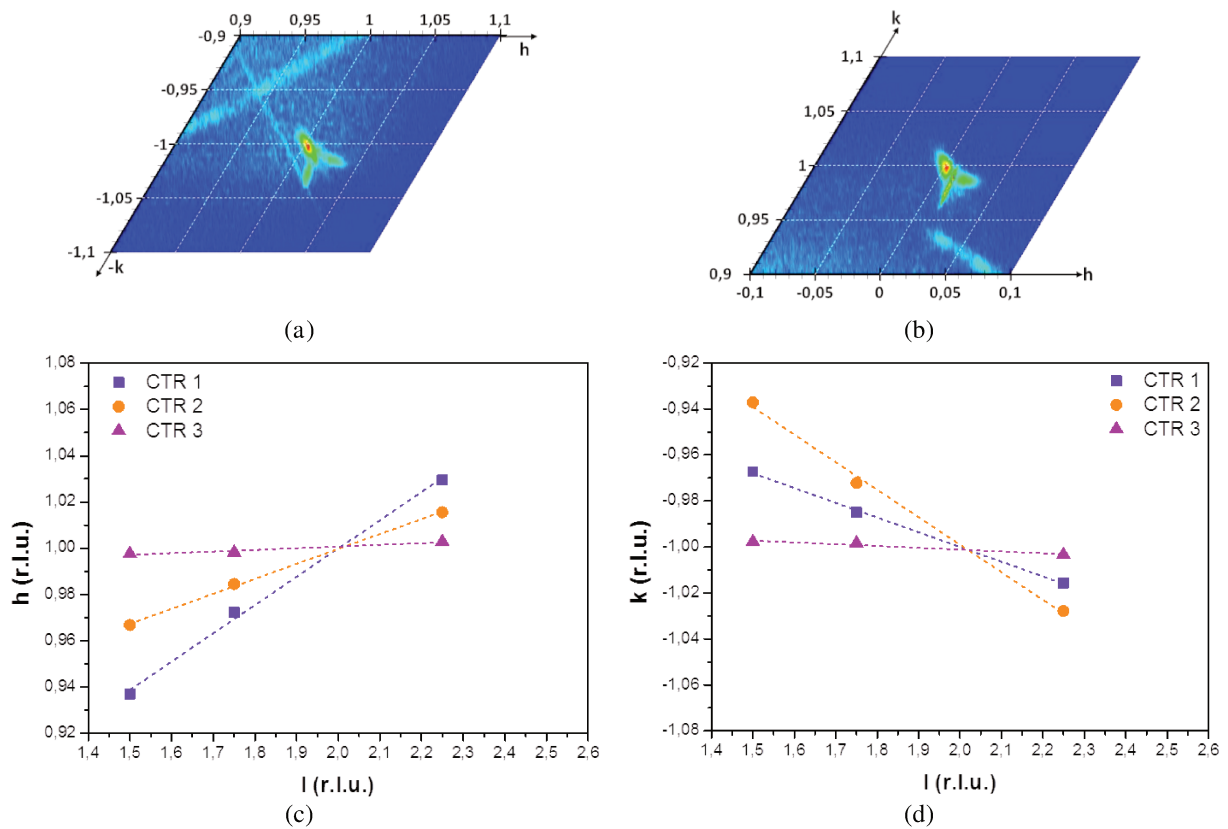


Figure 28 : coupes de la distribution d'intensité diffractée dans le plan (hk) au voisinage (a) du nœud $1\bar{1}2$ à $l = 2,25$ et (b) du nœud 012 à $l = 2,25$ dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° présentant une organisation bidimensionnelle et (c) et (d) relevés des coordonnées des taches de diffraction montrant la présence de trois tiges de troncature (CTR) passant par le centre du nœud $1\bar{1}2$.

PLAN (hl)				
Nœud 113			Nœud $1\bar{1}2$	
	Equations	Coordonnées du vecteur directeur	Equations	Coordonnées du vecteur directeur
CTR 1	$h = 0,126 l + 0,618$	$(1; 0; -0,13)$	$h = 0,122 l + 0,755$	$(1; 0; -0,12)$
CTR 2	$h = 0,0656 l + 0,800$	$(1; 0; -0,07)$	$h = 0,0647 l + 0,870$	$(1; 0; -0,06)$
CTR 3	$h = 0,00655 l + 0,978$	$(1; 0; -0,01)$	$h = 0,00725 l + 0,987$	$(1; 0; -0,01)$
PLAN (kl)				
Nœud 113			Nœud $1\bar{1}2$	
	Equations	Coordonnées du vecteur directeur	Equations	Coordonnées du vecteur directeur
CTR 1	$k = -0,0660 l + 1,20$	$(0; 1; 0,07)$	$k = -0,0641 l - 0,872$	$(0; 1; 0,06)$
CTR 2	$k = -0,124 l + 1,37$	$(0; 1; 0,12)$	$k = -0,120 l - 0,760$	$(0; 1; 0,12)$
CTR 3	$k = 0,00683 l + 1,02$	$(0; 1; -0,01)$	$k = -0,0079 l - 0,985$	$(0; 1; -0,01)$

Tableau 2 : récapitulatif des équations des tiges de troncatures passant par les nœuds 113 et $1\bar{1}2$.

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que les différentes coupes de la distribution d'intensité diffractée montrent clairement la présence de trois tiges de troncature. Concernant la CTR 3, sa position selon les paramètres h et k ne varie pas de façon significative en fonction de l'altitude l . En revanche, les positions des tiges CTR 1 et CTR 2, en h et en k , évoluent suivant la valeur du paramètre l (Cf. Figure 26d et e). Ces observations signifient que les tiges CTR 1 et CTR 2 sont inclinées dans l'espace réciproque alors que la tige CTR 3 ne l'est pas et a pour vecteur directeur le vecteur \vec{c}^* . Etant donné que l'origine d'une tige de troncature, dans le réseau direct, est une surface qui lui est perpendiculaire [40], la surface de cet échantillon peut être considérée comme étant recouverte d'objets avec trois facettes. De ce fait, le motif à utiliser pour décrire la surface est donc une pyramide dont la base est triangulaire. Cette pyramide peut être complètement déterminée, à la fois d'un point de vue cristallographique et d'un point de vue métrique, à partir de l'étude des tiges de diffusion. Ces deux aspects sont donc développés par la suite.

Le relevé des coordonnées du centre des taches de diffraction constituant une tige de diffusion donnée permet de déterminer le vecteur directeur, dans le réseau réciproque, de la tige considérée. Ce raisonnement peut alors être appliqué à chacune des trois tiges passant par le nœud. Pour la pyramide considérée, les vecteurs directeurs des trois tiges ont alors les coordonnées suivantes dans le réseau réciproque : $\vec{V}_1 = (2; -1; 15)$, $\vec{V}_2 = (1; -2; 15)$ et $\vec{V}_3 = (0; 0; 1)$. Par définition du réseau réciproque, le vecteur de coordonnées $(h; k; l)^*$ est perpendiculaire aux plans d'indices de Miller (hkl) . De ce fait, dans le réseau direct, outre le plan de base, les plans des trois faces de la pyramide correspondent donc aux plans d'indices $(2\bar{1}15)$, $(1\bar{2}15)$ et (001) de l'alumine α (Cf. Figure 29). Ce premier résultat montre que les plans qui constituaient initialement les terrasses de la surface vicinale après la découpe du monocristal, c'est-à-dire les plans (001) de l'alumine α , ont été conservés pendant le processus de mise en ordre de la surface dans deux directions.

La connaissance des indices de plans constituant les facettes de pyramides permet également de calculer les directions correspondant aux intersections des plans deux à deux et donne donc accès aux directions cristallographiques des arêtes de la pyramide. L'intersection des plans (001) et $(2\bar{1}15)$ est la direction $[\bar{1}\bar{2}0]$, pour les plans (001) et $(1\bar{2}15)$ la direction obtenue est $[210]$ et les plans $(2\bar{1}15)$ et $(1\bar{2}15)$ se coupent le long de la direction $[\bar{5}51]$. Les

directions $[\bar{1}20]$, $[210]$ et $[\bar{5}51]$ sont donc les directions des trois arêtes de la pyramide qui peut alors être représentée par le schéma reporté Figure 29.

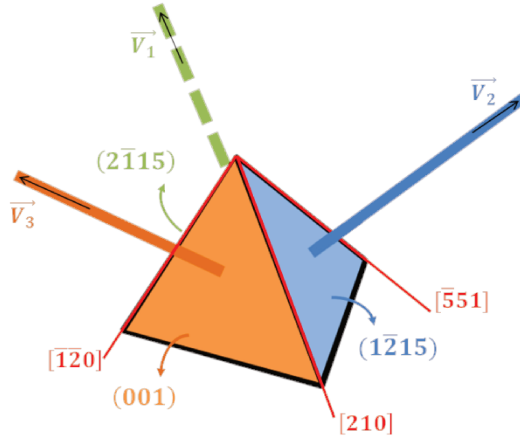


Figure 29 : représentation schématique d'une pyramide constituant la surface de la surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° présentant une organisation bidimensionnelle.

La coupe de la pyramide selon le plan vertical contenant la direction $[\bar{5}51]$ est un triangle dont les angles à la base sont notés α_m et β_m , et sont respectivement l'angle entre la famille de plans (001) et la base du triangle d'une part et l'angle entre la direction $[\bar{5}51]$ et la base du triangle d'autre part ; le troisième angle du triangle, quant à lui, est noté γ_m (Cf. Figure 30a). La matrice d'orientation de l'échantillon, créée lors de la procédure d'alignement de l'échantillon pour la diffraction de surface, confirme que les plans (001) sont inclinés de 10° par rapport à la surface moyenne, ce qui est en accord avec la définition de la surface vicinale initiale ; l'angle α_m vaut donc 10° . De plus, les caractéristiques cristallographiques de l'alumine α permettent de dire que les plans (001) forment un angle de $107,5^\circ$ avec la direction $[\bar{5}51]$. Cette information permet donc de calculer la valeur de l'angle γ_m puis celle de β_m : $\gamma_m = 162,5^\circ$ et $\beta_m = 7,5^\circ$. Cette coupe permet également d'exprimer, grâce à la relation (33), la hauteur de la pyramide, notée H_p , en fonction de la longueur de l'un des côtés de sa base, par exemple le côté $L_{(001)}$ (Cf. Figure 30d).

$$\frac{H_p}{L_{(001)}} = \frac{\sqrt{3}}{6} \sin(10) \quad (33)$$

Pour ce qui est de la base de la pyramide (Cf. Figure 30d), le rapport entre la longueur $L_{(001)}$ et la hauteur du triangle perpendiculaire à ce côté, notée $D_{(001)}$, est donné par la relation (34) et vaut $D_{(001)}/L_{(001)} = 0,665$. Dans le cas d'un triangle équilatéral, ce rapport vaudrait $\sqrt{3}/2 = 0,866$. La comparaison de ces deux valeurs indique que la base de la

pyramide n'est pas équilatérale. Du fait de l'existence d'un plan miroir perpendiculaire à la base de la pyramide et contenant l'arête $[\bar{5}51]$, la base de la pyramide est donc un triangle isocèle. Les angles de ce triangle, notés α_B et β_B sur la Figure 30d, peuvent être déterminés à partir des relations (35) et (36) et valent $\alpha_B = 53,06^\circ$ et $\beta_B = 73,9^\circ$. Enfin, la longueur du côté $L_{(hk15)}$ et la hauteur perpendiculaire à celle-ci, notée $D_{(hk15)}$, sont données par les formules (37) et (38) (Cf. Figure 30d).

$$\frac{D_{(001)}}{L_{(001)}} = \frac{\sqrt{3}}{6} \left[\cos(10) + \frac{\sin(10)}{\tan(7,5)} \right] \quad (34)$$

$$\alpha_B = \arctan \left(2 \times \frac{D_{(001)}}{L_{(001)}} \right) \quad (35)$$

$$\beta_B = 180 - 2\alpha_B \quad (36)$$

$$\frac{L_{(hk15)}}{L_{(001)}} = \frac{1}{2\cos(\alpha_B)} \quad (37)$$

$$\frac{D_{(hk15)}}{L_{(001)}} = \sin(\alpha_B) \quad (38)$$

Deux types de faces sont donc présents : la face (001) d'une part et les faces $(2\bar{1}15)$ et $(1\bar{2}15)$ d'autre part. Pour ce qui est de la face (001), représentée sur la Figure 30b, les directions $[\bar{1}\bar{2}0]$ et $[210]$ forment un angle de $\gamma_{(001)} = 120^\circ$ et, étant donné qu'un plan miroir passe par le plan vertical contenant la direction $[\bar{5}51]$, la face (001) est donc un triangle isocèle. De ce fait, les angles à la base, notés $\alpha_{(001)}$ sur la Figure 30b, valent tous deux 30° et la direction de la base de cette face correspond à la direction $[110]$ de l'alumine α . La hauteur et la longueur d'une arête du triangle, respectivement notées $h_{(001)}$ et $A_{(001)}$ (Cf. Figure 30b), peuvent être exprimées en fonction de la longueur de la base du triangle, notée $L_{(001)}$, selon les relations (39) et (40) suivantes. La hauteur de cette face, $h_{(001)}$, est alignée avec la direction $[\bar{1}10]$ de l'alumine α .

$$\frac{h_{(001)}}{L_{(001)}} = \frac{\tan(30)}{2} = \frac{\sqrt{3}}{6} \quad (39)$$

$$\frac{A_{(001)}}{L_{(001)}} = \frac{1}{2\cos(30)} = \frac{\sqrt{3}}{3} \quad (40)$$

La face $(1\bar{2}15)$ est, elle aussi, triangulaire et ses arêtes correspondent aux directions $[210]$ et $[\bar{5}51]$. D'après les caractéristiques cristallographiques de l'alumine α , l'angle entre ces deux directions, noté $\gamma_{(hk15)}$ sur la Figure 30e, vaut $118,48^\circ$. La connaissance de cet angle permet ensuite de calculer les valeurs des angles à la base de cette face : $\alpha_{(hk15)} = 26,05^\circ$ et $\beta_{(hk15)} = 35,47^\circ$ ¹. De la même façon que pour la face (001) , la hauteur de la face $(1\bar{2}15)$ ainsi que la longueur de l'arête commune aux faces $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$, respectivement notées $h_{(hk15)}$ et $A_{(hk15)}$ (Cf. Figure 30e), peuvent être exprimées en fonction de la longueur $L_{(001)}$ de la base de la pyramide, suivant les relations (41) et (42). Etant donné que les faces $(2\bar{1}15)$ et $(1\bar{2}15)$ sont identiques, la description n'est faite qu'en considérant la face $(1\bar{2}15)$; bien entendu, les valeurs des angles ainsi que les relations (41) et (42) sont valables pour chacune de ces deux faces de la pyramide.

$$\frac{h_{(hk15)}}{L_{(001)}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \sin(\alpha_{(hk15)}) \quad (41)$$

$$\frac{A_{(hk15)}}{L_{(001)}} = \frac{\sqrt{3} \sin(10)}{6 \sin(7,5)} \quad (42)$$

Ces différentes équations, obtenues grâce à l'étude des tiges de troncature observées par diffraction de surface et à la connaissance des caractéristiques cristallographiques de l'alumine α , déterminent complètement la forme des objets dont l'assemblage constitue la surface vicinale d'alumine α organisée dans deux directions. En revanche, ces relations ne permettent pas de connaître la taille de la pyramide puisque toutes les grandeurs sont exprimées en fonction de la longueur $L_{(001)}$. La taille de la pyramide sera déterminée à partir de la périodicité du système et nécessite donc l'étude du réseau bidimensionnel sur lequel sont déposés ces objets.

¹Angles calculés à partir des expressions suivantes : $\cos(\alpha_{(hk15)}) = \frac{A_{(001)}^2 + L_{(hk15)}^2 - A_{(hk15)}^2}{2 \times A_{(001)} \times L_{(hk15)}}$ et $\beta_{(hk15)} = 180 - \gamma_{(hk15)} - \alpha_{(hk15)}$

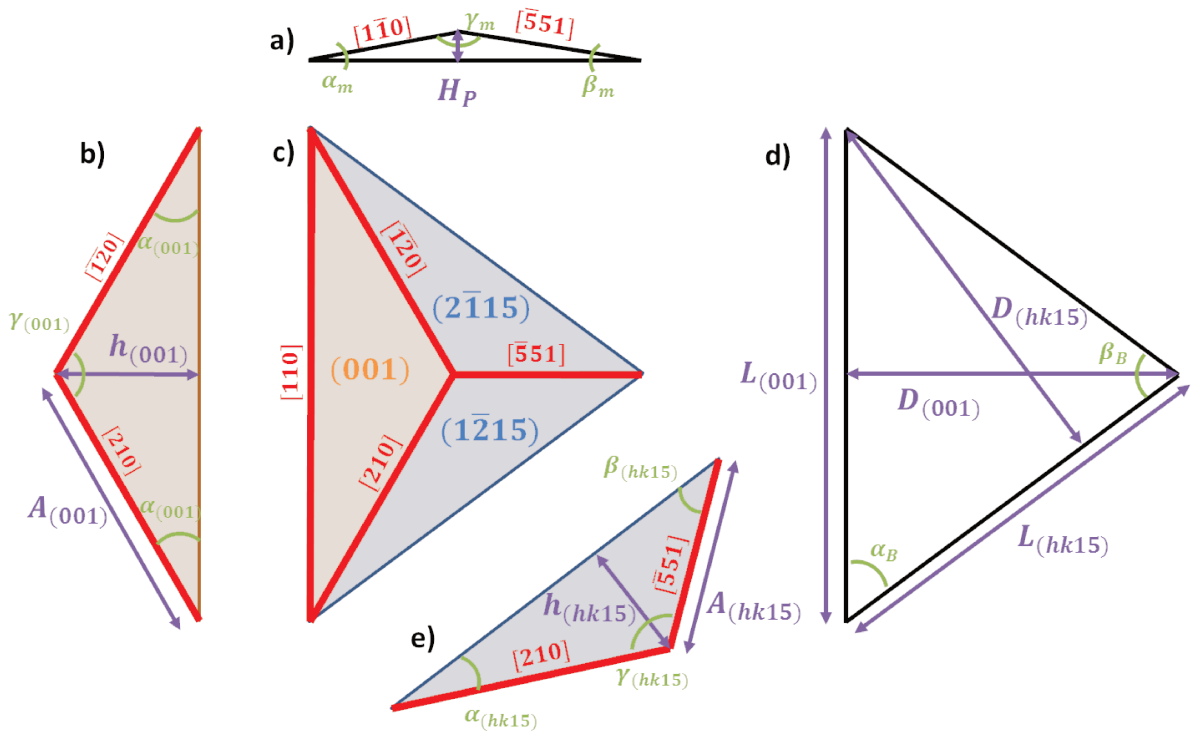


Figure 30 : représentations schématiques de différentes vues des pyramides utilisées pour décrire la surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° présentant une organisation bidimensionnelle à savoir (a) coupe selon le plan miroir, (b) face (001), (c) vue de dessus, (d) base de la pyramide et (e) face $(1\bar{2}15)$.

III. 3) Etude du réseau par GISAXS

Dans cette partie, le système étudié est à nouveau décrit par rapport à la surface vicinale moyenne comme étant une assemblée d'objets, dont la forme a été déterminée par GIXD (Cf. paragraphe III. 2)), déposés sur un réseau bidimensionnel afin de créer la surface organisée dans deux directions du plan observée par AFM (Cf. Figure 21a). Il s'agit donc ici de déterminer le réseau 2D permettant de décrire complètement l'organisation de la surface vicinale de saphir, coupée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul, traitée à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur pendant 32 h.

Rappelons tout d'abord que les données expérimentales de diffusion centrale sous incidence rasante sont traitées avec le logiciel FitGISAXS [23]. Concernant la définition d'un réseau 2D, ce logiciel permet de décrire avec le modèle du paracristal 2D le système étudié soit par un réseau rectangulaire simple, soit par un rectangulaire centré ou par un réseau hexagonal régulier ; ces différents réseaux bidimensionnels sont représentés sur la Figure 31. D'un point de vue cristallographique, dans un espace bidimensionnel, il existe les quatre types de réseaux suivants : oblique, rectangulaire, carré et hexagonal. Concernant le système

rectangulaire, un mode primitif et un mode centré sont possibles. De ce fait, ces quatre systèmes permettent donc de définir cinq types de réseaux bidimensionnels et au total, 17 groupes plans sont répertoriés dans le volume A des tables internationales de la cristallographie [41]. Les différents réseaux proposés par le logiciel FitGISAXS permettent donc de reproduire tous les réseaux 2D, à l'exception du réseau oblique. En effet, le réseau carré peut aisément être obtenu à partir du réseau rectangulaire simple en ajoutant une condition d'égalité entre les deux périodes, Λ_x et Λ_y , du réseau.

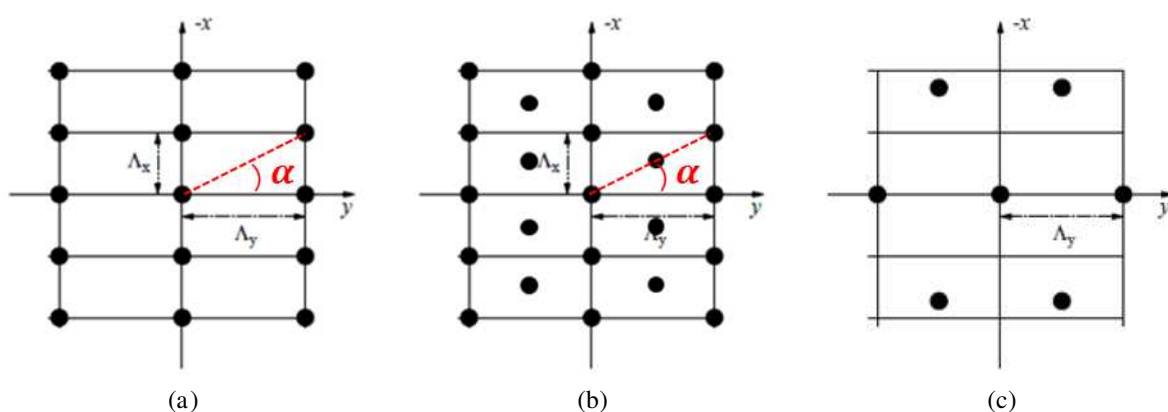


Figure 31 : représentations schématiques des réseaux 2D proposés par le logiciel FitGISAXS (a) réseau rectangulaire simple, (b) réseau rectangulaire centré et (c) réseau hexagonal [23].

La forme des objets déterminée dans le paragraphe précédent ne présente, outre l'identité, qu'un seul élément de symétrie à savoir un plan miroir perpendiculaire à la base de la pyramide et contenant la direction $[\bar{5}51]$ (Cf. Figure 30). Le réseau utilisé pour la description de l'organisation de la surface 2D doit être compatible avec les opérations de

Réseau	N°	Groupe ponctuel	Groupe plan	Réseau	N°	Groupe ponctuel	Groupe plan
Oblique	1	1	p1	Carré	10	4	p4
	2	2	p2		11	4mm	p4mm
Rectangulaire	3	m	pm		12	4mm	p4mg
	4	m	pg	Hexagonal	13	3	p3
	5	m	cm		14	3m	p3m1
	6	2mm	p2mm		15	3m	p31m
	7	2mm	p2mg		16	6	p6
	8	2mm	p2gg		17	6mm	p6mm
	9	2mm	c2mm				

Tableau 3 : récapitulatif des 17 groupes plans et des groupes ponctuels associés [41].

symétrie de l'objet considéré. Parmi les 17 groupes plans disponibles, listés dans le Tableau 3, seuls les groupes pm (n°3), pg (n°4) et cm (n°5) sont compatibles avec la présence d'un unique miroir. En effet, tous les autres groupes possèdent des axes de rotation qui sont des opérations de symétrie n'existant pas dans la pyramide décrite au paragraphe III. 2).

Parmi les trois réseaux 2D possibles, deux sont décrits par un réseau rectangulaire simple (pm et pg) et l'autre par un réseau rectangulaire centré (cm). D'après les paragraphes précédents, la surface vicinale organisée dans deux directions peut être décrite comme une assemblée de pyramides à base isocèle. Comme indiqué au paragraphe III. 2. 2), la face (001) de la pyramide coupe le plan moyen de la surface vicinale le long de la direction [110] de l'alumine α ; sur le schéma de la Figure 30, ce côté de la pyramide est noté $L_{(001)}$. De plus, à partir de la procédure d'orientation des échantillons, présentée dans le chapitre 2, nous pouvons conclure que la période mesurée dans la direction x , c'est-à-dire Λ_x , est la période mesurée le long de la direction [110] de l'alumine α . Ces considérations et l'hypothèse consistant à dire que le remplissage de la surface par ces pyramides doit être maximal permettent donc à la fois de disposer les pyramides sur le réseau 2D et aussi de déterminer que celui-ci est un réseau rectangulaire centré ; cette situation est représentée sur la Figure 32. Ainsi, les périodes Λ_x et Λ_y sont reliées aux dimensions de la pyramide $L_{(001)}$ et $D_{(001)}$ (Cf. Figure 30). En effet, ce pavage de la surface conduit à dire que $\Lambda_x = L_{(001)}$ et $\Lambda_y = 2D_{(001)}$ et de ce fait, le rapport Λ_x/Λ_y est donné par la relation (43) et vaut 0,752.

$$\frac{\Lambda_x}{\Lambda_y} = \frac{L_{(001)}}{2D_{(001)}} = \frac{3}{\sqrt{3}} \left[\frac{\tan(7,5)}{\cos(10) \tan(7,5) + \sin(10)} \right] \quad (43)$$

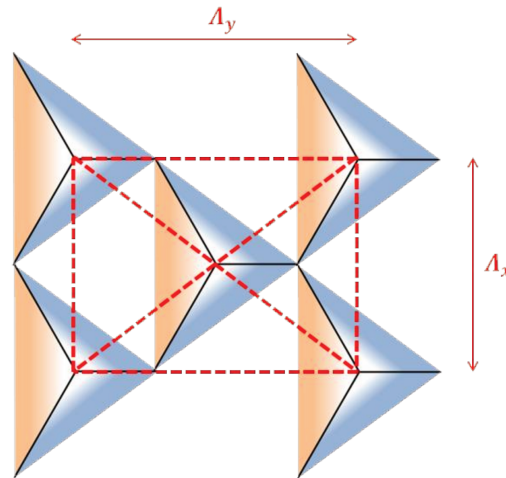


Figure 32 : représentation schématique de la disposition des pyramides sur le réseau rectangulaire centré.

Le positionnement des pyramides sur le réseau peut être validé en comparant des clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés à différentes valeurs de l'angle de rotation φ . En effet, suivant la valeur de l'angle φ , la pyramide ne sera pas irradiée de la même façon et les signaux GISAXS mesurés seront alors différents. La Figure 33a présente de façon schématique le positionnement d'une pyramide de la surface pour différentes valeurs de l'angle de rotation φ , à savoir -53° , 0° , 53° et 90° , et les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux correspondants (Cf. Figure 33b). D'après ces différents schémas de la position du faisceau de rayons X incident par rapport à la pyramide, des clichés de diffusion similaires seront obtenus pour les cas $\varphi = -53^\circ$ et $\varphi = 53^\circ$ puisque la pyramide est symétrique de par l'existence du plan miroir décrit précédemment. En revanche, ces deux clichés seront différents de ceux enregistrés à $\varphi = 0^\circ$ et à $\varphi = 90^\circ$. Les clichés expérimentaux montrent qu'en effet, les clichés enregistrés pour des valeurs de φ de -53° et 53° sont semblables. Un signal très asymétrique peut être observé pour $\varphi = 0^\circ$. Dans ce cas, l'une des deux tiges de diffusion est beaucoup plus allongée dans la direction z que l'autre tige. Enfin, pour le cas où $\varphi = 90^\circ$, des tiges de diffusion semblent être présentes mais sont masquées par un second signal dont l'origine pourrait être reliée à la présence des faces $(2\bar{1}15)$ et $(1\bar{2}15)$ de la pyramide qui diffractent. Les tiges visibles à $\varphi = 0^\circ$ peuvent être attribuées à l'observation de

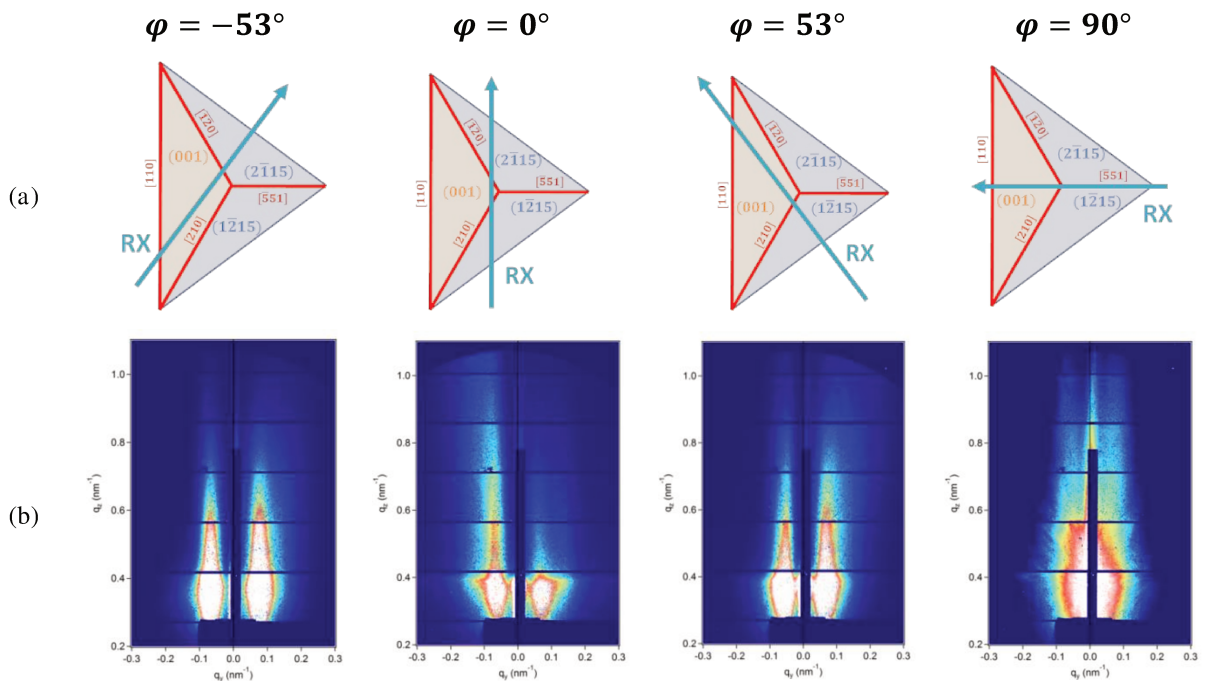


Figure 33 : (a) représentations schématiques de la position du faisceau de rayons X incident par rapport à la pyramide pour différentes valeurs de l'angle de rotation φ et (b) clichés $(q_y; q_z)$ correspondants expérimentaux.

la période Λ_y du réseau rectangulaire centré présenté sur la Figure 32. En revanche, les tiges observables à $\varphi = -53^\circ$ et $\varphi = 53^\circ$ sont, quant à elles, probablement liées à la forme des pyramides, c'est-à-dire au facteur de forme du système. Les justifications de cette hypothèse seront présentées par la suite dans le chapitre 4.

III. 4) Conclusion : représentation schématique complète de la surface vicinale présentant une organisation 2D

De la même façon que pour le cas de la surface organisée de façon monodimensionnelle, des simulations ont été effectuées en prenant en compte l'approximation de monodispersité locale (LMA) (Cf. paragraphe I. 2. 2. ii)). De plus, le rapport $D_{(001)}/L_{(001)}$ est fixé par la description de la métrique de la pyramide obtenue suite à l'analyse des tiges de troncatures observées en diffraction de surface. Le positionnement de la pyramide sur le réseau entraîne des relations entre les périodes Λ_x et Λ_y du réseau et les dimensions de la pyramide $L_{(001)}$ et $D_{(001)}$ et fixe donc la valeur du rapport Λ_x/Λ_y . De ce fait, les simulations des données relatives à cet échantillon sont réalisées afin d'ajuster les valeurs des variables du modèle restantes telles que la largeur des pyramides $L_{(001)}$ ainsi que la distribution de taille sur la largeur. Les simulations ont été réalisées à partir du cliché $(q_y; q_z)$ enregistré à $\varphi = 0^\circ$ en utilisant le facteur de forme d'un tétraèdre régulier, c'est-à-dire une pyramide à base équilatérale. Dans cette situation, la période correspondant aux tiges de diffusion est la période Λ_y du réseau et peut être reliée à la hauteur de la base de la pyramide $D_{(001)}$. Une fois cette valeur déterminée, il est alors possible de calculer toutes les autres grandeurs grâce aux relations décrivant la forme de la pyramide à base isocèle et exprimées précédemment de (33) à (42). Ainsi, ces simulations conduisent à une valeur de $L_{(001)}$ de $84,5 \pm 13$ nm et une hauteur H_p de $4,24 \pm 0,67$ nm. Les périodes Λ_x et Λ_y du réseau ont donc respectivement pour valeurs $84,5 \pm 13$ nm et 112 ± 17 nm.

La disposition des pyramides sur la surface moyenne du cristal (c'est-à-dire le plan de la surface vicinale) a été reportée sur la Figure 32. Naturellement, l'agencement de ces motifs doit permettre de recouvrir complètement ce plan. Cette condition est parfaitement satisfaite en introduisant simplement, dans chaque espace vide, une pyramide supplémentaire inversée par une symétrie miroir selon le plan de la surface vicinale. Cette représentation complète de

la surface est reportée sur la Figure 34a. Il apparaît alors que cette description de la surface revient à considérer que les faces (001) sont en réalité en forme de losange et les faces $(2\bar{1}15)$ et $(1\bar{2}15)$ sont des parallélogrammes. De plus, la représentation schématique de la surface de cette façon, reportée sur la Figure 34a, semble en très bon accord avec les images dérivées des images obtenues par AFM (Cf. Figure 34b).

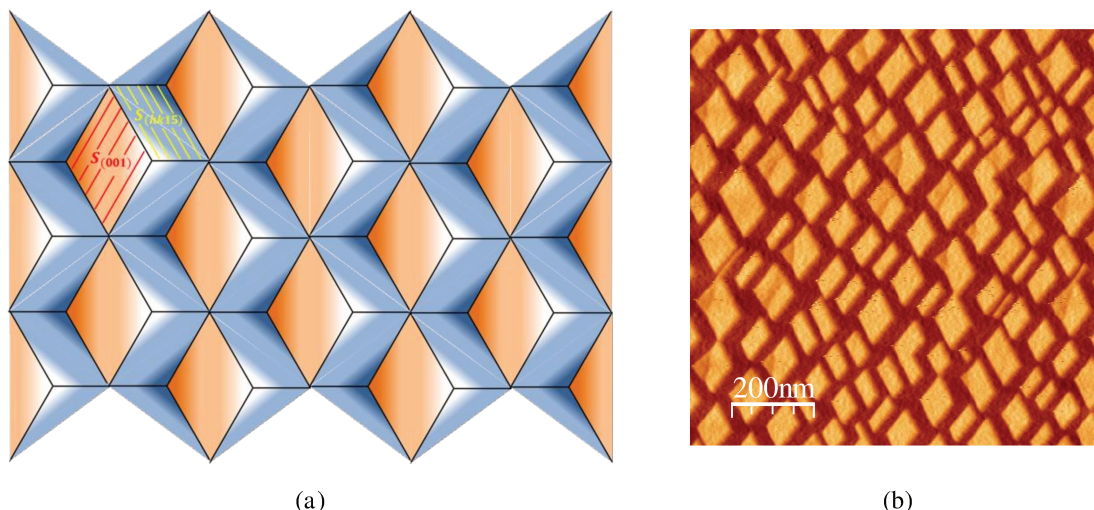


Figure 34 : (a) représentation schématique de la surface organisée dans deux directions en ajoutant une pyramide inversée et (b) image dérivée d'une image topographique obtenue par AFM de la surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut de 10° , traitée à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pendant 32 h.

IV. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier de façon quantitative, par des techniques de caractérisation basées sur la diffusion des rayons X (à savoir la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante et la diffraction de surface), des réseaux nanostructurés mono- et bidimensionnels auto-organisés sur des surfaces vicinales de saphir. Concernant l'acquisition des données de diffusion centrale, celle-ci se fait en irradiant la surface de l'échantillon sous une incidence rasante. De ce fait, les calculs de l'intensité diffusée doivent prendre en compte les réflexions multiples des faisceaux en utilisant l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA). Cette théorie a été présentée dans le cas d'un objet seul supporté puis pour une assemblée d'objets déposés sur une surface. Il a de plus été montré que l'intensité peut être calculée à partir de deux termes, à savoir un facteur de forme (décrivant la forme d'un objet, sa taille et son orientation) et un facteur de structure (décrivant la façon dont les objets sont disposés les uns par rapport aux autres). L'approche employée ici pour interpréter les données expérimentales de diffusion centrale est donc de déterminer ces deux facteurs dans le but de

décrire complètement la morphologie de la surface des échantillons considérés. Les simulations des données sont réalisées avec le logiciel FitGISAXS qui permet de calculer, pour un système donné, l'intensité diffusée en prenant en compte les différentes approximations nécessaires pour reproduire les signaux expérimentaux. Pour cela, les surfaces vicinales doivent être décrites du point de vue du plan vicinal moyen et sont de ce fait supposées être une assemblée périodique d'objets déposés sur un substrat infini. Cette façon de modéliser la surface permet alors de choisir le réseau (forme, direction(s), dimension(s)) et la forme des objets, c'est-à-dire les marches de la surface vicinale, et a été utilisée pour toutes les simulations réalisées dans le cadre des travaux présentés ici.

Pour ce qui est de l'organisation monodimensionnelle des surfaces vicinales, les marches sont modélisées par une assemblée de prismes répartis de façon périodique dans une direction du plan. Les données GISAXS expérimentales permettent de faire certaines hypothèses, notamment sur la forme du profil de la surface, sur la longueur des marches et sur le recouvrement de la surface, afin de diminuer le nombre de variables du modèle mathématique. La comparaison de clichés expérimentaux et simulés, pour différentes positions des bords de marches par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident, permet finalement de valider ces différentes hypothèses.

L'organisation bidimensionnelle d'une surface vicinale de saphir, observée par AFM, a également pu être mise en évidence par GIXAXS et GIXD. En effet, les données GISAXS permettent d'obtenir la distribution tridimensionnelle de l'intensité diffusée au voisinage de l'origine du réseau réciproque. La projection 2D de cette intensité, dans le plan (xy), présente des tiges de diffusion dans plusieurs directions distinctes. Le bon accord entre cette carte et la transformée de Fourier de l'image AFM permet également de confirmer que les images AFM sont représentatives de la surface de cet échantillon. L'observation de l'intensité diffusée autour de nœuds du réseau réciproque par GIXD a montré la présence de trois tiges de diffusion coupant chacun des nœuds du réseau réciproque. L'étude de ces tiges de troncature permet de les relier à la présence de faces sur la surface et donc de déterminer complètement la forme de l'objet, d'un point de vue cristallographique et d'un point de vue métrique. Le réseau, quant à lui, est déterminé à partir de l'étude du signal GISAXS qui conduit également à exprimer les périodes du réseau en fonction des dimensions des objets et permet donc de connaître la taille des pyramides. L'analyse des données GIXD et GISAXS permet de décrire

la surface organisée dans deux directions comme étant une assemblée de pyramides réparties sur un réseau rectangulaire centré.

Finalement, cette description formelle permet de montrer qu'après un traitement thermique pertinent, la surface du cristal de saphir est constituée d'une succession de portions en forme de losange de plans (001) situées à différentes hauteurs et séparées les unes des autres par des portions de plans $\{2\bar{1}15\}$. La taille des losanges est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. L'obtention par simple processus de mise en ordre, d'une telle surface périodique n'avait, à notre connaissance, jamais été rapportée dans la littérature internationale. Au-delà du constat et de la description fine de la morphologie obtenue, il importe de comprendre les processus qui régissent la formation de telles surfaces. Il peut également être intéressant de connaître l'évolution de cette morphologie de surface en fonction de paramètres externes, tels que par exemple la durée du traitement thermique. Ceci constitue l'essentiel de l'objet du chapitre 4.

Références bibliographiques

- [1] P. Croce et L. Prod'Homme, « Light scattering investigation of the nature of polished glass surfaces », *Nouv. Rev. Opt.*, vol. 7, n° 2, p. 121-132, 1976.
- [2] G. H. Vineyard, « Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 26, n° 8, p. 4146-4159, 1982.
- [3] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, et H. B. Stanley, « X-ray and neutron scattering from rough surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 4, p. 2297-2311, 1988.
- [4] D. K. G. De Boer, « Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of X-rays and neutrons », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 9, p. 5817-5820, 1994.
- [5] R. Pynn, « Neutron scattering by rough surfaces at grazing incidence », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 2, p. 602-612, 1992.
- [6] J. Daillant et O. Bèlorgey, « Surface scattering of X-rays in thin films. Part I. Theoretical treatment », *J. Chem. Phys.*, vol. 97, n° 8, p. 5824-5836, 1992.
- [7] V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, et W. Plotz, « X-ray reflection from rough layered systems », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 23, p. 15896-15903, 1993.
- [8] V. Holý et T. Baumbach, « Nonspecular X-ray reflection from rough multilayers », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 15, p. 10668-10676, 1994.
- [9] J. Stangl, V. Holý, T. Roch, A. Daniel, G. Bauer, J. Zhu, K. Brunner, et G. Abstreiter, « Grazing incidence small-angle X-ray scattering study of buried and free-standing SiGe islands in a SiGe/Si superlattice », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 11, p. 7229-7236, 2000.
- [10] M. Rauscher, T. Salditt, et H. Spohn, « Small-angle X-ray scattering under grazing incidence: The cross section in the distorted-wave Born approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 23, p. 16855-16863, 1995.
- [11] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, et I. Eisele, « Grazing incidence small angle X-ray scattering from free-standing nanostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 12, p. 6763-6769, 1999.
- [12] N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, et J. Jupille, « Flat-top silver nanocrystals on the two polar faces of ZnO: An all angle X-ray scattering investigation », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 4, 454301, 2005.
- [13] N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, et J. Jupille, « Unstrained islands with interface coincidence sites versus strained islands: X-ray measurements on AgZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 19, 1954041, 2005.

- [14] K. Omote, Y. Ito, et S. Kawamura, « Small angle X-ray scattering for measuring pore-size distributions in porous low- κ films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 4, p. 544-546, 2003.
- [15] B. Lee, J. Yoon, W. Oh, Y. Hwang, K. Heo, K. S. Jin, J. Kim, K.-W. Kim, et M. Ree, « In-situ grazing incidence small-angle X-ray scattering studies on nanopore evolution in low- κ organosilicate dielectric thin films », *Macromolecules*, vol. 38, n° 8, p. 3395-3405, 2005.
- [16] M. P. Tate, V. N. Urade, J. D. Kowalski, T.-C. Wei, B. D. Hamilton, B. W. Eggiman, et H. W. Hillhouse, « Simulation and interpretation of 2D diffraction patterns from self-assembled nanostructured films at arbitrary angles of incidence: From grazing incidence (above the critical angle) to transmission perpendicular to the substrate », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 20, p. 9882-9892, 2006.
- [17] G. Renaud, R. Lazzari, et F. Leroy, « Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 64, n° 8, p. 255-380, 2009.
- [18] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, et C. R. Henry, « Quantitative analysis of grazing incidence small-angle X-ray scattering: Pd/MgO(001) growth », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 3, 354111, 2004.
- [19] J. S. Pedersen, « Determination of size distributions from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, n° 4, p. 595-608, 1994.
- [20] R. Lazzari, F. Leroy, et G. Renaud, « Grazing-incidence small-angle X-ray scattering from dense packing of islands on surfaces: Development of distorted wave Born approximation and correlation between particle sizes and spacing », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 12, 1254111, 2007.
- [21] C. Revenant, F. Leroy, G. Renaud, R. Lazzari, A. Létoublon, et T. Madey, « Structural and morphological evolution of Co on faceted Pt/W(111) surface upon thermal annealing », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 16, p. 3431-3449, 2007.
- [22] D. Babonneau, S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, M. Garel, F. Pailloux, et P. Boesecke, « Quantitative analysis of nanoripple and nanoparticle patterns by grazing incidence small-angle X-ray scattering 3D mapping », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 23, 2354151, 2012.
- [23] D. Babonneau, « FitGISAXS: Software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, n° 4, p. 929-936, 2010.
- [24] F. Leroy, R. Lazzari, et G. Renaud, « Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal », *Acta Crystallogr. A*, vol. 60, n° 6, p. 565-581, 2004.

- [25] F. Leroy, « Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : vers la croissance auto-organisée », Thèse de l'Université de Grenoble 1, 2004.
- [26] J. K. Percus et G. J. Yevick, « Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates », *Phys. Rev.*, vol. 110, n° 1, p. 1-13, 1958.
- [27] F. Leroy, R. Lazzari, et G. Renaud, « X-ray scattering from stepped and kinked surfaces: An approach with the paracrystal model », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 9, p. 1915-1929, 2007.
- [28] F. Leroy, G. Renaud, A. Létoublon, S. Rohart, Y. Girard, V. Repain, S. Rousset, A. Coati, et Y. Garreau, « Kink ordering and organized growth of Co clusters on a stepped Au(111) surface: A combined grazing-incidence X-ray scattering and STM study », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 4, 0454301, 2008.
- [29] « WaveMetrics - scientific graphing, data analysis, curve fitting & image processing software ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.wavemetrics.com/>.
- [30] J. Daillant et A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer Science, 2009.
- [31] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50\text{-}30,000$ eV, $Z = 1\text{-}92$ », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 54, n° 2, p. 181-342, 1993.
- [32] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière, et S. Lequien, « Grazing-incidence small-angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface regions », *Physica B*, vol. 283, n° 1-3, p. 69-74, 2000.
- [33] A. Fakih, « Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α : réalisation de substrats gabarits pour l'élaboration de nanostructures auto-organisées », Thèse de l'Université de Limoges, 2012.
- [34] S. Ravy, « Sources de Rayons X et cohérence », in *Rayons X et Matière - volume 4*, ISTE editions., Londres: Eds : R. Guinebrière et Ph. Goudeau, 2015.
- [35] V. Jacques, « Application de la diffraction cohérente des rayons X à l'étude de défauts topologiques dans les structures atomiques et électroniques », Thèse de l'Université de Paris 11, 2009.
- [36] G. Renaud, P. Guénard, et A. Barbier, « Misfit dislocation network at the Ag/MgO(001) interface: A grazing-incidence X-ray-scattering study », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 11, p. 7310-7318, 1998.
- [37] D. K. Satapathy, V. M. Kaganer, B. Jenichen, W. Braun, L. Däweritz, et K. H. Ploog, « Periodic array of misfit dislocations at the MnAs/GaAs interface studied by synchrotron X-ray diffraction », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 15, 1553031, 2005.

- [38] S. Benedetti, P. Torelli, S. Valeri, H. M. Benia, N. Nilius, et G. Renaud, « Structure and morphology of thin MgO films on Mo(001) », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 19, 1954111, 2008.
- [39] T. Stankevič, S. Mickevičius, M. Schou Nielsen, O. Kryliouk, R. Ciechonski, G. Vescovi, Z. Bi, A. Mikkelsen, L. Samuelson, C. Gundlach, et R. Feidenhans'l, « Measurement of strain in InGaN/GaN nanowires and nanopyramids », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, n° 2, p. 344-349, 2015.
- [40] I. K. Robinson, « Crystal truncation rods and surface roughness », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 6, p. 3830-3836, 1986.
- [41] T. Hahn, Éd., *International Tables for Crystallography: Space-group symmetry*, 1^{re} éd., vol. A. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006.

CHAPITRE 4 : INSTABILITE MORPHOLOGIQUE ET TRANSITION 1D/2D

Chapitre 4 : instabilité morphologique et transition 1D/2D.....	175
I. Préambule : GISAXS et cristallographie du saphir	177
II. Evolution isotherme des réseaux 1D et 2D	181
II. 1) Description du four prototype pour les expériences de GISAXS in situ	181
II. 2) Suivi de l'évolution de l'organisation 1D	184
II. 3) Suivi de l'évolution de l'organisation 2D	188
III. Transition 1D/2D	192
III. 1) Rôle de la nature des bords de marches.....	193
III. 2) Influence de l'orientation de la surface vicinale.....	198
III. 2. 1) <i>Rôle de l'angle de miscut $m1$</i>	198
III. 2. 2) <i>Rôle de l'angle d'azimut $m2$</i>	204
III. 3) Proposition de processus de transition 1D/2D.....	207
III. 4) Observation de la transition 1D/2D par une étude de GISAXS in situ.....	211
IV. Conclusion.....	213
V. Références bibliographiques.....	215

Nous avons montré dans le chapitre précédent *qu'un traitement thermique à haute température de surfaces vicinales de saphir brutes conduit tout d'abord à une mise en ordre des marches selon un réseau périodique monodimensionnel (1D). Un accroissement de la durée de traitement thermique induit ensuite l'apparition d'un réseau bidimensionnel (2D) périodique. En s'appuyant sur les résultats obtenus par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) et diffraction de surface (GIXD), il a notamment été montré, dans le chapitre précédent, que ce réseau 2D peut être décrit comme une assemblée de pyramides à base triangulaire déposées sur un réseau rectangulaire centré. A notre connaissance, un tel résultat n'avait jamais été observé dans la littérature.* Dans ce dernier chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux instabilités morphologiques des surfaces vicinales de saphir lors de traitements thermiques à hautes températures. La première partie sera consacrée à des rappels sur la géométrie utilisée pour la réalisation des *expériences de GISAXS reliée à la cristallographie de l'alumine α* . Puis, dans un second temps, nous présenterons les évolutions isothermes des réseaux mono- et bidimensionnels, décrits en détail dans le chapitre précédent, suivies par des expériences ex situ et in situ. Enfin, la dernière partie, quant à elle, sera *dédiée à l'observation du passage du réseau 1D au réseau 2D et aux différents facteurs pouvant favoriser ou non cette transition.*

Nous rappelons que dans ce chapitre, à nouveau, toutes les notations de directions et de plans cristallographiques seront indexées dans la maille hexagonale *de l'alumine α et que l'indice « hex » ne sera donc pas précisé.*

I. Préambule : GISAXS et cristallographie du saphir

Trois repères différents ont été utilisés au cours de ces travaux. Le premier est celui servant à décrire la maille hexagonale de l'alumine α . Comme indiqué dans le premier chapitre, la base de ce repère est constituée par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} avec $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 4,7588 \text{ \AA}$, $|\vec{c}| = 12,992 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ [1]. Etant dans l'espace direct, les directions des bords de marches de la surface vicinale sont données dans ce repère. Ensuite, le second repère est tout naturellement le réseau réciproque associé au réseau direct de l'alumine α , noté $(\vec{a}^*; \vec{b}^*; \vec{c}^*)$ avec $|\vec{a}^*| = |\vec{b}^*| = 0,24265 \text{ \AA}^{-1}$, $|\vec{c}^*| = 0,07697 \text{ \AA}^{-1}$, $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ et $\gamma^* = 60^\circ$. Enfin, le dernier repère, lui aussi dans le réseau réciproque, a pour base $(\vec{q}_x; \vec{q}_y; \vec{q}_z)$

et est classiquement utilisé pour l'acquisition et la représentation des données expérimentales en diffusion ou diffraction des rayons X. Par convention, les vecteurs de base de ce repère sont choisis de la façon suivante : le vecteur \vec{q}_x correspond à la direction de la projection du faisceau de rayons X incident sur la surface de l'échantillon, le vecteur \vec{q}_z est positionné selon la normale à la surface de l'échantillon étudié et le vecteur \vec{q}_y est placé afin que les trois vecteurs forment un trièdre direct. De ce fait, le repère $(\vec{q}_x; \vec{q}_y; \vec{q}_z)$ est donc un repère très général utilisé d'un point de vue expérimental et n'a, a priori, aucune signification par rapport à la structure cristallographique des échantillons étudiés. La mise en ordre des marches ainsi que la formation du réseau bidimensionnel sont nécessairement liés aux caractéristiques cristallographiques de la surface vicinale de saphir. Ces différents repères ont donc été reliés les uns aux autres en se basant en particulier sur la procédure d'orientation des échantillons, décrite en détail dans le chapitre 2.

Cette procédure repose sur la diffraction de deux familles de plans : tout d'abord les plans (001) pour l'orientation de la normale aux terrasses puis les plans (1112) pour l'orientation dans les plans des terrasses des marches de la surface. Il a été choisi de positionner l'origine de la rotation sur la valeur angulaire φ correspondant au centre de la distribution d'intensité diffractée par les plans (1112). L'intersection des plans (001) et (1112) correspond à la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ de l'alumine α . La diffraction par la famille de plans (1112) est donc maximale lorsque le faisceau de rayons X incident est perpendiculaire à cette direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ et donc parallèle à la direction $[110]$. De ce fait, la procédure d'orientation de la surface vicinale d'alumine α conduit à aligner, en $\varphi = 0^\circ$, la direction portée par \vec{q}_x avec la direction $[110]$ de l'alumine α . Comme mentionné dans les chapitres précédents, l'acquisition des données expérimentales de GISAXS se fait par rotation autour de la normale à la surface moyenne, repérée par l'angle φ , et permet de reconstruire la distribution d'intensité tridimensionnelle diffusée au voisinage de l'origine du réseau réciproque. Le repère $(\vec{q}_x; \vec{q}_y; \vec{q}_z)$ est défini par rapport à la géométrie du montage. Pendant la rotation selon φ de la surface, les axes \vec{q}_x et \vec{q}_y sont donc successivement alignés sur des directions cristallographiques de l'alumine α différentes à chaque valeur particulière de l'angle φ et ce, pendant toute la durée de l'acquisition des données expérimentales. Dans le cas de la représentation des données dans une carte $(\vec{q}_x; \vec{q}_y)$ avec le logiciel FitGISAXS [2], **les deux axes de la carte sont ceux correspondant à la position angulaire $\varphi = 0^\circ$. Les axes \vec{q}_x et**

\vec{q}_y correspondent alors respectivement aux directions cristallographiques $[110]^*$ et $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ de l'alumine α . Les trois repères sont positionnés les uns par rapport aux autres selon le schéma présenté sur la Figure 1, dans le cas où l'angle de miscut m_1 est nul, c'est-à-dire lorsque les vecteurs \vec{c} et \vec{c}^* sont colinéaires avec l'axe \vec{q}_z . De plus, les échelles des cartes $(q_x; q_y)$ peuvent être exprimées en unité du réseau réciproque, ainsi les vecteurs \vec{q}_x et \vec{q}_y deviennent respectivement les vecteurs de coordonnées $(hh0)$ et $(h\bar{h}0)$.

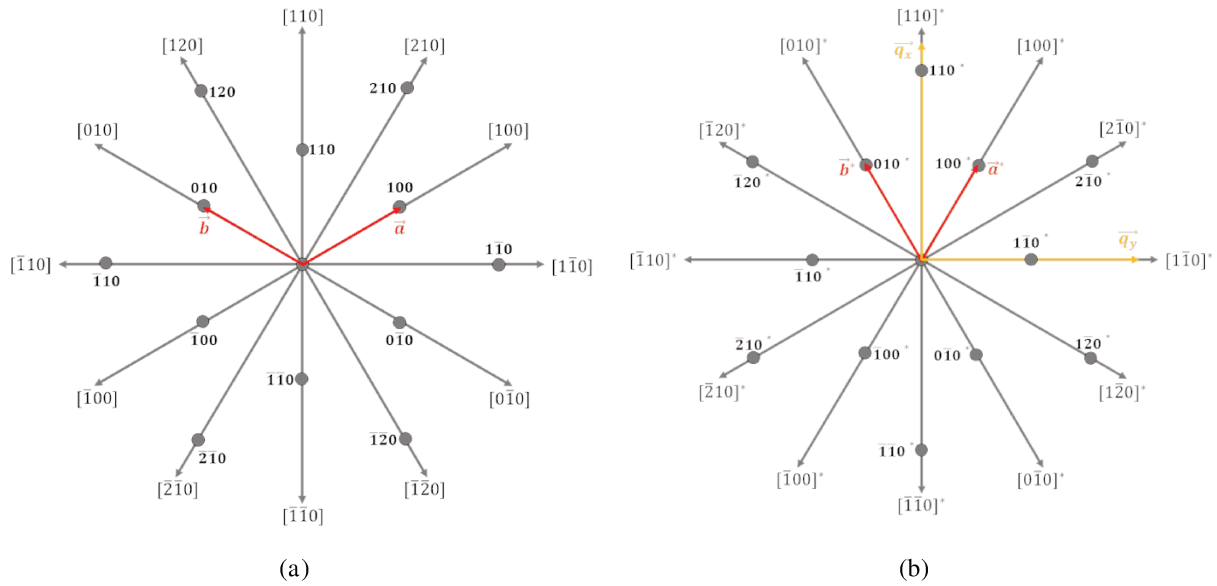


Figure 1 : représentations schématiques des directions présentes dans les réseaux (a) direct et (b) réciproque de l'alumine α , dans la situation où les vecteurs \vec{c} et \vec{c}^* sont colinéaires avec le vecteur \vec{q}_z .

Dans le cas des cartes $(q_x; q_y)$ obtenues pour les surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans (001), les vecteurs \vec{c} et \vec{c}^* ne sont pas strictement colinéaires au vecteur \vec{q}_z , du fait de la présence de l'angle de miscut m_1 . Néanmoins, dans la suite de ce chapitre, l'indexation des cartes $(q_x; q_y)$ consistera à simplement superposer le réseau réciproque de l'alumine α sur la distribution d'intensité diffusée enregistrée expérimentalement et représentée dans le plan $(q_x; q_y)$ sans prendre en compte l'inclinaison des vecteurs \vec{c} et \vec{c}^* par rapport au vecteur \vec{q}_z . L'intérêt de cette superposition du réseau réciproque sur les données GISAXS expérimentales est de déterminer le long de quelles directions cristallographiques sont alignées les tiges de diffusion ce qui permet donc de connaître la direction des bords de marches correspondante dans le réseau direct. En effet, un signal de diffusion structuré n'est observé que dans la situation où le faisceau de rayons X incident est dans la direction perpendiculaire à la direction présentant une organisation périodique et au voisinage de cette position. Ainsi, dans le cas d'une surface vicinale avec des marches réparties sur la surface de

façon périodique, le signal de diffusion ne sera enregistré que lorsque le faisceau de rayons X sera aligné avec la direction des bords de marches.

La Figure 2 présente, à titre d'exemple, des cartes $(q_x; q_y)$ expérimentales obtenues sur deux échantillons dont la morphologie de la surface est organisée de façon monodimensionnelle mais dans le cas où les bords de marches sont alignés selon une direction $\langle 210 \rangle$ (Cf. Figure 2a) ou selon une direction $\langle 110 \rangle$ (Cf. Figure 2b). L'indexation de la première carte avec le réseau réciproque de l'alumine α permet de dire que le signal de diffusion est essentiellement localisé le long de la direction $[110]^*$. Les bords de marches sont donc alignés selon la direction du réseau direct perpendiculaire à $[110]^*$, c'est-à-dire la direction $[\bar{1}10]$ qui est l'une des directions $\langle 210 \rangle$ (Cf. Figure 1). Pour le second cas, c'est-à-dire avec les bords de marches alignés selon $\langle 110 \rangle$, présenté sur la Figure 2b, une distribution diffuse d'intensité et un signal important, composé de deux maxima le long de la direction $[100]^*$, peuvent être observés. Les bords de marches sont donc alignés avec la direction $[1\bar{2}0]^*$, orthogonale à $[100]^*$. Finalement, les bords de marches sont donc, dans ce cas, parallèles à la direction $[0\bar{1}0]$ qui est l'une des directions $\langle 110 \rangle$ du réseau direct de l'alumine α (Cf. Figure 1).

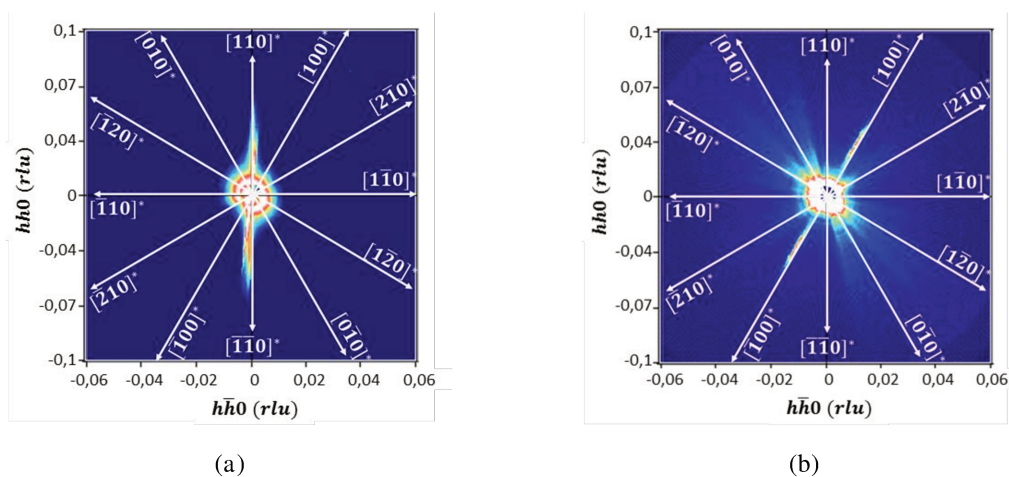


Figure 2 : cartes $(q_x; q_y)$ indexées obtenues expérimentalement par GISAXS pour des surfaces vicinales d'alumine α 1D avec des bords de marches de type (a) $\langle 210 \rangle$ (coupe de la distribution d'intensité à $q_z = 0,46 \text{ nm}^{-1}$) et (b) $\langle 110 \rangle$ (coupe de la distribution d'intensité à $q_z = 0,39 \text{ nm}^{-1}$).

Cette méthode d'indexation des cartes GISAXS a notamment confirmé l'existence de deux types de surfaces vicinales de saphir selon la direction cristallographique des bords de marches. En effet, les bords de marches de ces surfaces sont soit alignés selon une direction de type $\langle 210 \rangle$ (qui correspond aux directions $[120]$, $[\bar{1}10]$ et $[210]$) soit sur une direction

$\langle 110 \rangle$ (c'est-à-dire les directions $[110]$, $[010]$ et $[100]$) de l'alumine α (Cf. Chapitre 1). Comme cela a été mentionné dans le premier chapitre, seuls ces deux cas sont possibles et sont tous deux mentionnés dans la littérature mais aucune étude n'a porté, à notre connaissance, sur l'étude de l'influence de cette caractéristique sur la morphologie de la surface. Au cours de nos travaux, grâce à l'indexation des cartes GISAXS, les observations concernant l'évolution des surfaces vicinales de saphir en fonction de paramètres internes (tels que les angles de découpe m_1 et m_2) ou externes (tels que la durée du traitement thermique) ont donc systématiquement été reliées aux directions cristallographiques de l'alumine α et ce, pour les deux types de surfaces à savoir celles dont les bords de marches sont alignés selon des directions $\langle 210 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Cette approche a notamment permis de proposer une description des processus de mise en ordre des marches des surfaces vicinales de saphir en étudiant l'évolution des réseaux 1D et 2D, au cours de traitements thermiques isothermes ex situ ou in situ. Ces résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

II. Evolution isotherme des réseaux 1D et 2D

L'objectif de ce paragraphe est de présenter l'évolution, au cours de traitements thermiques isothermes, des réseaux mono- et bidimensionnels, dont la morphologie de surface a été entièrement décrite dans le chapitre 3. De plus, pour certaines conditions de traitement thermique, les mesures ex situ ont également pu être complétées par un suivi in situ de l'évolution du signal de diffusion centrale en fonction de la durée de traitement thermique. Les paragraphes suivants décrivent donc dans un premier temps le four prototype, développé sur la ligne BM02 de l'ESRF, afin de mener à bien les expériences de GISAXS in situ. Puis les résultats obtenus dans le cas de l'organisation monodimensionnelle d'une part et bidimensionnelle d'autre part seront présentés.

II. 1) Description du four prototype pour les expériences de GISAXS in situ

Le four utilisé pour traiter les surfaces vicinales de saphir doit atteindre des températures assez élevées (c'est-à-dire au moins supérieures à 1200 °C) et, étant donné qu'il a été montré qu'une atmosphère saturée en oxygène conduit à une accélération du processus [3], un contrôle de l'atmosphère pendant le traitement thermique est également souhaitable.

De plus, pour ce qui est de l'acquisition des données de diffusion centrale, la position de l'échantillon doit être maîtrisée avec une précision de quelques dizaines de microns et quelques centièmes de degré. Un dispositif permettant de telles mesures à haute température sous pression atmosphérique d'oxygène n'existe pas commercialement. Un four prototype permettant ce type de mesure a été réalisé dans le cadre du projet ANR QMAX (ANR-09-NANO-P036-48), mené en collaboration notamment avec les scientifiques de la ligne BM02 à l'ESRF.

Le dispositif utilisé au cours de ces travaux est reporté sur les différentes photographies de la Figure 3. L'échantillon (numéroté 1 sur la Figure 3a) est fixé sur le porte échantillon (disque en alumine, numéroté 2 sur la Figure 3a) grâce à une colle réfractaire. Le chauffage de l'échantillon est assuré par une résistance passant dans le support, alimentée par des fils électriques (numérotés 3 sur la Figure 3b). La température est contrôlée par un thermocouple (numéroté 4 sur la Figure 3b) positionné sous le porte-échantillon. Une circulation d'eau (numérotée 5 sur la Figure 3b) permet de refroidir l'ensemble du dispositif. Enfin, un dôme en béryllium (numéroté 6 sur la Figure 3c), choisi pour sa bonne transparence aux rayons X, peut être ajouté sur le montage afin de confiner l'atmosphère autour de l'échantillon, notamment pour la réalisation des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. Lors de l'utilisation de ce dôme, un système de refroidissement à l'air (numéroté 7 sur la Figure 3c) est ajouté au-dessus afin de le maintenir à basse température, pour éviter la formation de l'oxyde de béryllium.

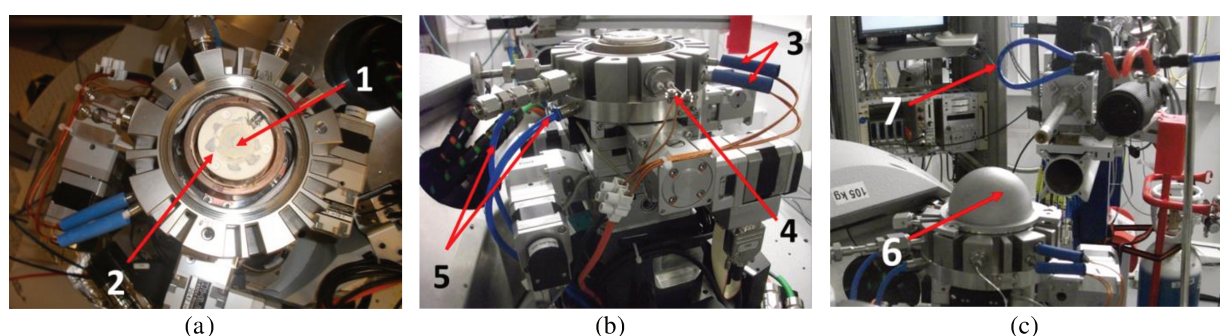


Figure 3 : photographies du four prototype développé sur la ligne BM02 à l'ESRF pour les expériences de GISAXS in situ avec 1- l'échantillon, 2- le porte échantillon, 3- l'alimentation électrique, 4- le thermocouple, 5- la circulation d'eau pour le refroidissement du four, 6- le dôme en béryllium et 7- le système de refroidissement du dôme.

Le suivi de la température de l'échantillon peut être assuré en observant, pendant toute la montée en température, le décalage du pic de diffraction de la famille de plans (001) de l'alumine α . En effet, la loi empirique (1) relie la dilatation thermique de l'alumine α le long

de l'axe \vec{c} à la température, pour une gamme de températures comprises entre 293 et 1900 K [4]. Ainsi, comme l'illustre le graphique présenté sur la Figure 4, la mesure de l'angle de Bragg de chaque pic de diffraction de la famille de plans (001) enregistré pendant la montée en température permet de connaître précisément la température vue par l'échantillon.

$$\frac{\Delta c}{c} (\%) = -0,192 + 5,927 \times 10^{-4}T + 2,142 \times 10^{-7}T^2 - 2,207 \times 10^{-11}T^3 \quad (1)$$

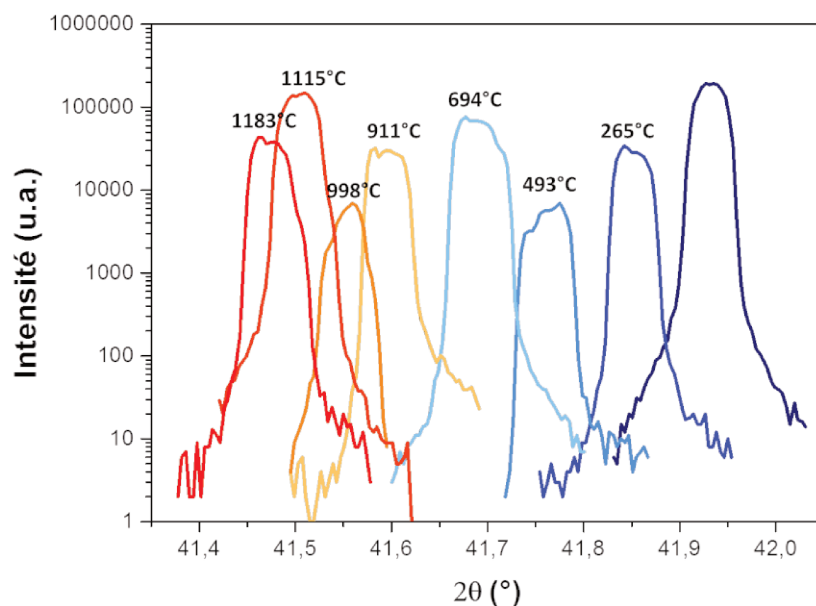


Figure 4 : illustration du suivi de la température pendant la montée en température grâce à la mesure de l'angle de Bragg de la famille de plans (001) de l'alumine α .

Etant donné que le four est installé sur la tête goniométrique motorisée du diffractomètre de la ligne BM02 de l'ESRF, la méthode d'orientation des surfaces vicinales de saphir, décrite dans le chapitre 2, peut être mise en œuvre pour les différents échantillons étudiés in situ. Les réglages sont réalisés une première fois avant le démarrage du cycle thermique puis doivent être ajustés tout au long de la montée en température. Par exemple, le réglage de la hauteur de l'ensemble du dispositif doit être vérifié afin de compenser la dilatation des différents matériaux et permet de s'assurer que l'échantillon est bien positionné dans le faisceau de rayons X. Le four prototype développé sur la ligne BM02 de l'ESRF répond donc bien aux différentes contraintes dues à la fois à la réalisation des traitements thermiques et aussi à l'acquisition des données GISAXS. Par rapport aux expériences ex situ, l'utilisation de ce four présente bien entendu l'avantage de garantir que la totalité des mesures soit effectuées sur la même zone de la surface pendant toute la durée du traitement thermique. Le développement et la construction de ce four ont été menés entre 2012 et 2015. A la fin de la thèse, nous avons donc pu, au travers d'expériences « in-house » et d'une campagne

spécifique sur proposition d'expérience, utiliser ce four pour observer l'évolution du signal de diffusion enregistré pour différents échantillons.

II. 2) Suivi de l'évolution de l'organisation 1D

Une surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul a été traitée, avec le four prototype décrit précédemment, à une température de 1180°C pendant une durée de 15 h sous air. Comme mentionné dans le paragraphe II. 1), cette température a été déterminée à partir de la position du pic de Bragg des plans (001), ici mesurée pour une valeur de $41,473^\circ$ ¹. Des séries de clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux GISAXS ont été enregistrés autour de la position angulaire en φ correspondant à la situation où la direction du faisceau de rayons X incident est alignée avec la direction des bords de marches et ce, sur une plage angulaire de 20° avec un pas de $0,5^\circ$. Le signal de diffusion est obtenu pour une valeur de l'angle φ égale à 0° , ce qui indique que, pour cet échantillon, les bords de marches correspondent à la direction $[1\bar{1}0]$ de l'alumine α (Cf. paragraphe I).

Les clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés à $\varphi = 0^\circ$ pour des durées de 120 min et 885 min, c'est-à-dire les clichés mesurés au début et à la fin du palier à 1180°C , sont reportés sur les Figure 5a et 5b respectivement. Tout d'abord, le cliché reporté sur la Figure 5a, enregistré après 120 min de traitement thermique, montre clairement la présence de deux tiges de diffusion ce qui confirme que la surface de l'échantillon est organisée de façon périodique dans une direction. La comparaison des clichés enregistrés en début et en fin de palier permet de mettre en évidence l'évolution de la surface pendant la durée du traitement thermique. En effet, les tiges visibles sur le cliché à $t = 885 \text{ min}$ (Cf. Figure 5b) sont plus rapprochées du centre du réseau réciproque que celles observables au début du palier (Cf. Figure 5a). Cette observation illustre qualitativement **l'augmentation de la période des marches au cours du temps**, ce qui est bien entendu en accord avec toutes les observations déjà réalisées précédemment ex situ, que ce soit par GISAXS ou par AFM [3],[5].

¹ Comme indiqué précédemment dans le chapitre 2, l'énergie du faisceau de rayons X incident est de 8 keV correspondant à une longueur d'onde de $1,54963 \text{ \AA}$.

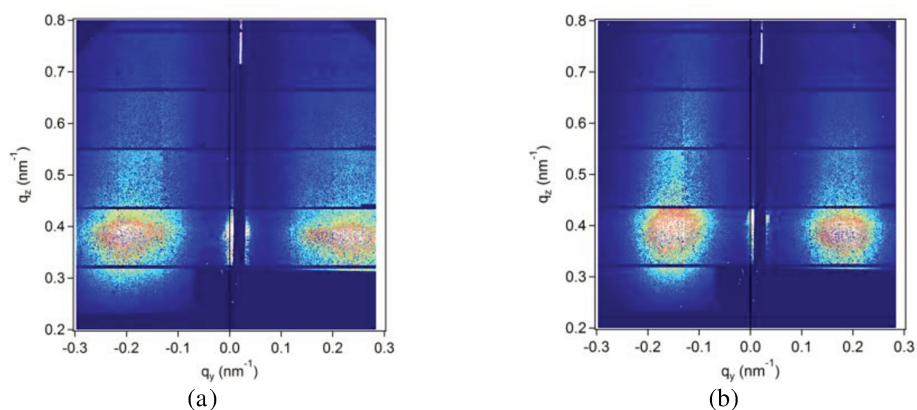


Figure 5 : clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés in situ à $\varphi = 0^\circ$ pendant un traitement thermique à une température de 1180 °C sous air pour des durées de palier de (a) $t = 120$ min et (b) $t = 885$ min.

Des coupes de l'intensité, réalisées à une valeur de q_z fixée, ont été extraites des clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés à $\varphi = 0^\circ$ pour différentes durées de traitement thermique ; certaines de ces courbes sont reportées sur le graphique de la Figure 6a. Les deux côtés de ces coupes ont également été sommés l'un avec l'autre dans le but d'améliorer la statistique de chacune des mesures (Cf. Figure 6b). Ces coupes illustrent clairement le déplacement du centre des tiges de diffusion, en fonction de la durée de traitement thermique, correspondant à une augmentation de la période des marches. La Figure 6 montre également que plus la durée de traitement thermique augmente plus les tiges de diffusion s'affinent. Cette seconde observation, quant à elle, peut être expliquée par **une augmentation de l'ordre sur la surface avec la durée de traitement thermique**.

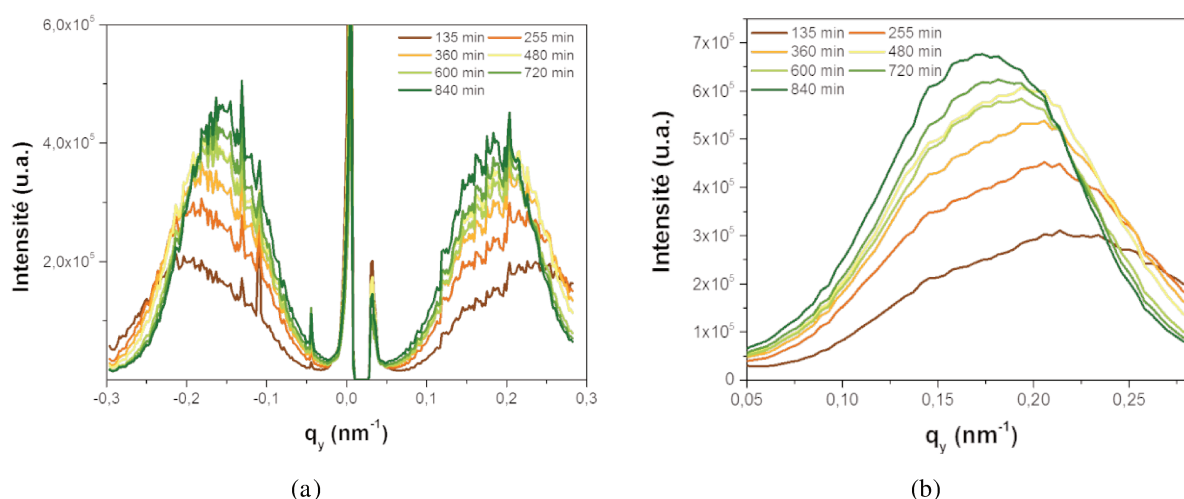


Figure 6 : (a) coupes de l'intensité diffusée, réalisées à une valeur de q_z fixée, obtenues pour différentes durées de traitement thermique et (b) coupes de l'intensité diffusée sommée sur les deux tiges de diffusion pour différentes durées de traitement thermique.

Une analyse de ces résultats a été menée à partir de l'étude des clichés ($q_y; q_z$) expérimentaux enregistrés à $\varphi = 0^\circ$ afin d'estimer la période et donc de déterminer son évolution en fonction de la durée du palier. L'ensemble de ces valeurs est présenté sur la Figure 7a. En début de palier, la période des marches est estimée à 32,7 nm et atteint une valeur de 40,7 nm après une durée de palier de 885 min passée à 1180 °C. Le graphique de la Figure 7b permet de dire que **l'évolution de la période des marches en fonction du temps suit une loi de puissance de type t^x** pouvant être donnée par la relation (2), où Λ est la période des marches exprimée en nanomètres et t la durée du palier en minutes. Il a été montré que, dans le cas d'une évolution de la période des marches correspondant à un processus de croissance des marches induite par une diffusion des marches individuelles, la valeur de l'exposant est généralement comprise entre 1/4 et 1/3 [5],[6]. Ici, d'après la relation (2), la valeur de l'exposant trouvée à partir de la courbe présentée sur la Figure 7b est égale à 0,11 ce qui montre que dans ce cas l'évolution de la période des marches est plus lente. Il a été montré que lorsque les bords de marches sont sujets à un phénomène de méandrage, l'évolution de la période des marches est également affectée et suit alors une loi de puissance dont l'exposant est 1/6 [7], la valeur obtenue pour cet échantillon est proche de celle-ci. **Ces résultats obtenus in situ permettent donc de conclure qu'un phénomène de méandrage des bords de marches est probablement présent à la surface de cet échantillon.**

$$\Lambda = 19 \times t^{0,11} \quad (2)$$

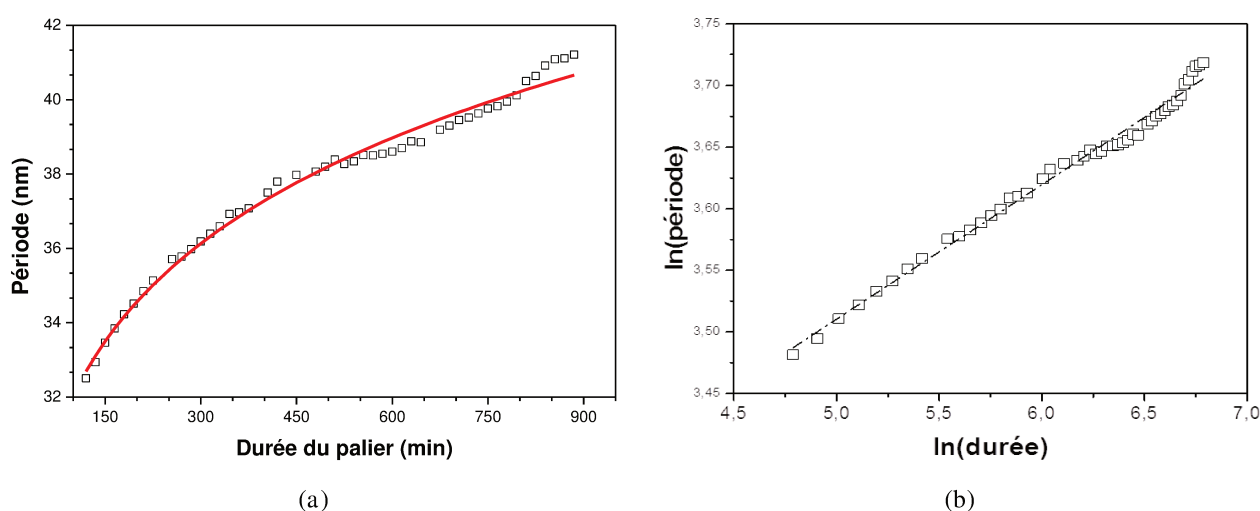


Figure 7 : (a) évolution de la période en fonction de la durée du palier obtenue à partir de la position du maximum des tiges d'intensité enregistrées in situ pendant un traitement thermique à 1180 °C sous air et (b) évolution de $\ln(\text{période})$ en fonction de $\ln(\text{durée})$.

Les données de diffusion centrale, enregistrées pour cet échantillon, ont également pu être représentées sous la forme de cartes $(q_y; \varphi)$. Les cartes $(q_y; \varphi)$ obtenues pour des durées de 120 min et 885 min sont reportées sur les Figure 8a et 8b respectivement. De plus, des coupes de la distribution d'intensité tracées le long de φ , pour la position q_y présentant le maximum d'intensité, ont pu être réalisées à partir de ces deux cartes. Ces coupes sont présentées sur la Figure 8c et montrent que la coupe obtenue à la fin du palier (c'est-à-dire à $t = 885 \text{ min}$) est plus large que celle réalisée au début du traitement thermique (à $t = 120 \text{ min}$). Comme mentionné dans le chapitre 3, la largeur de cette distribution, notée δ_φ , peut être reliée à la longueur des marches. Ainsi, plus les marches seront longues, plus la largeur δ_φ sera petite et inversement. Etant donné que les données de diffusion centrale ont toutes été enregistrées in situ pendant le traitement thermique, l'intensité diffusée est mesurée dans les mêmes conditions expérimentales et les variations de largeurs δ_φ ne peuvent alors être attribuées qu'à une modification de la surface de l'échantillon. De ce fait, la Figure 8c permet d'illustrer une variation de la longueur des marches pendant la durée du palier. Etant donné que les résultats GISAXS montrent que la largeur δ_φ augmente avec la durée de palier nous pouvons conclure de cette observation que **les marches ont tendance à devenir plus courtes au cours du traitement thermique.**

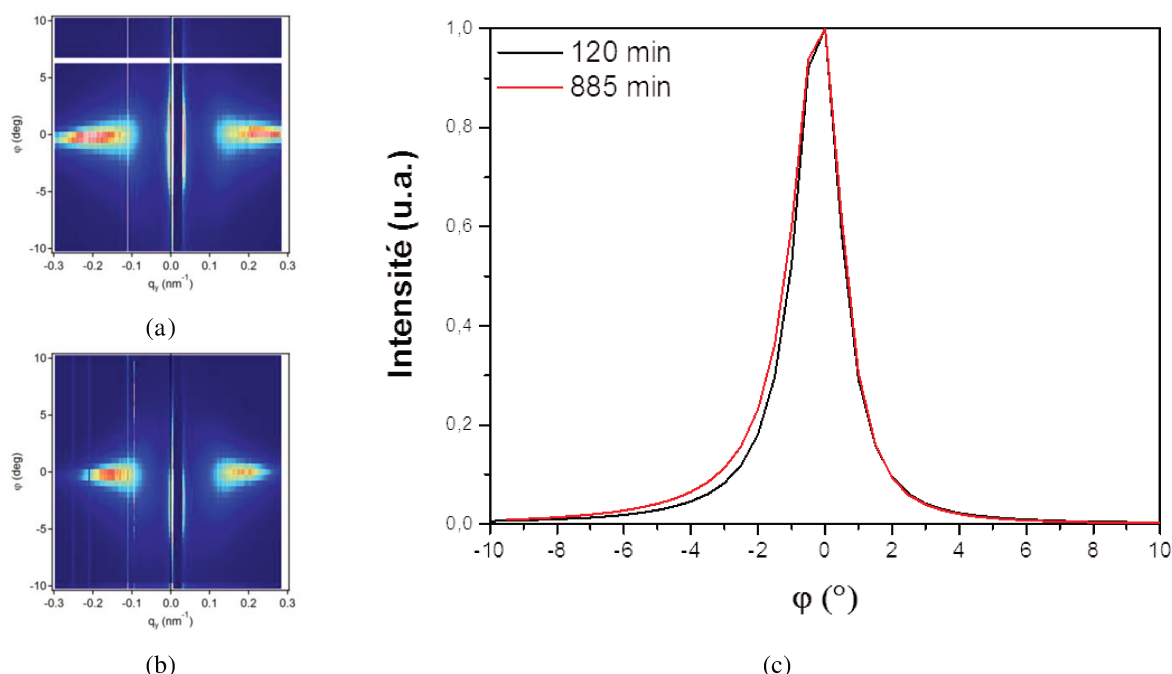


Figure 8 : cartes $(q_y; \varphi)$ expérimentales (coupes de la distribution d'intensité à $q_z = 0,65 \text{ nm}^{-1}$) enregistrées in situ pendant un traitement thermique à une température de 1180°C sous air pour des durées de palier de (a) $t = 120 \text{ min}$ et (b) $t = 885 \text{ min}$ et (c) coupes verticales de la distribution d'intensité diffusée en début et fin de palier du traitement thermique.

Le four prototype développé sur la ligne BM02 à l'ESRF a permis de suivre in situ l'évolution de la mise en ordre des marches présentes sur une surface vicinale de saphir, au cours d'un traitement thermique à 1180 °C pendant 15 h sous air, dans le cas où les marches sont organisées de façon périodique dans une seule direction. En suivant la position et la largeur des tiges de diffusion, l'augmentation de la distance moyenne entre les bords de marche et la diminution de la largeur de la distribution de ces distances ont été mesurées simultanément pendant toute la durée du traitement thermique. De plus, la période a pu être relevée à partir des différents clichés expérimentaux et il a alors pu être mis en évidence que l'évolution de la période suit une loi de type puissance. La valeur de l'exposant de cette loi permet de montrer que l'évolution de la période des marches est ralentie à cause de la présence d'un phénomène de méandrage des bords de marches. Ces mesures ont également permis de constater que la longueur des marches semble diminuer avec la durée de traitement thermique, ce qui est en accord avec le phénomène de méandrage des bords de marches.

II. 3) Suivi de l'évolution de l'organisation 2D

Dans le but de déterminer l'évolution du réseau bidimensionnel après des durées de traitement thermique plus longues, une surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul a été traitée à une température de 1250 °C pendant une durée de 96 h sous oxygène. Cette surface a été étudiée ex situ par diffraction de surface afin de pouvoir déterminer, comme cela a été fait dans le chapitre précédent, le motif permettant de décrire la surface. L'intensité diffusée a été mesurée, dans le plan (hk), autour du nœud 113 à différentes altitudes, c'est-à-dire pour différentes valeurs du paramètre l . Les cartes ainsi obtenues pour $l = 2,5$, $l = 3,25$ et $l = 3,5$ sont reportées sur les Figure 9a, 9b et 9c respectivement. Ces mesures montrent clairement que l'intensité diffusée est divisée en plusieurs taches dont les coordonnées peuvent être relevées à partir des trois cartes et sont reportées sur les graphiques des Figure 9d et e. Ces deux graphiques indiquent que les taches de diffusion sont alignées et forment en réalité trois tiges de diffusion (notés CTR pour Crystal Truncation Rods en anglais) passant par le centre du nœud considéré, c'est-à-dire par le point de coordonnées (1; 1; 3). Ce résultat implique donc que, comme dans le cas de la surface traitée pendant 32 h, la surface traitée pendant 96 h peut être décrite comme étant une assemblée de pyramides à base triangulaire dont les faces, comme après 32 h de traitement thermique, correspondent aux familles de plans d'indices de Miller ($2\bar{1}15$), ($1\bar{2}15$) et (001)

de l'alumine α . Ainsi, toutes les relations déterminées dans le cas de la surface traitée 32 h, numérotées de (33) à (42) dans le chapitre 3, peuvent donc également s'appliquer dans le cas de la surface traitée 96 h ce qui permet de conclure que **la forme des pyramides n'a pas été modifiée au cours du traitement thermique**.

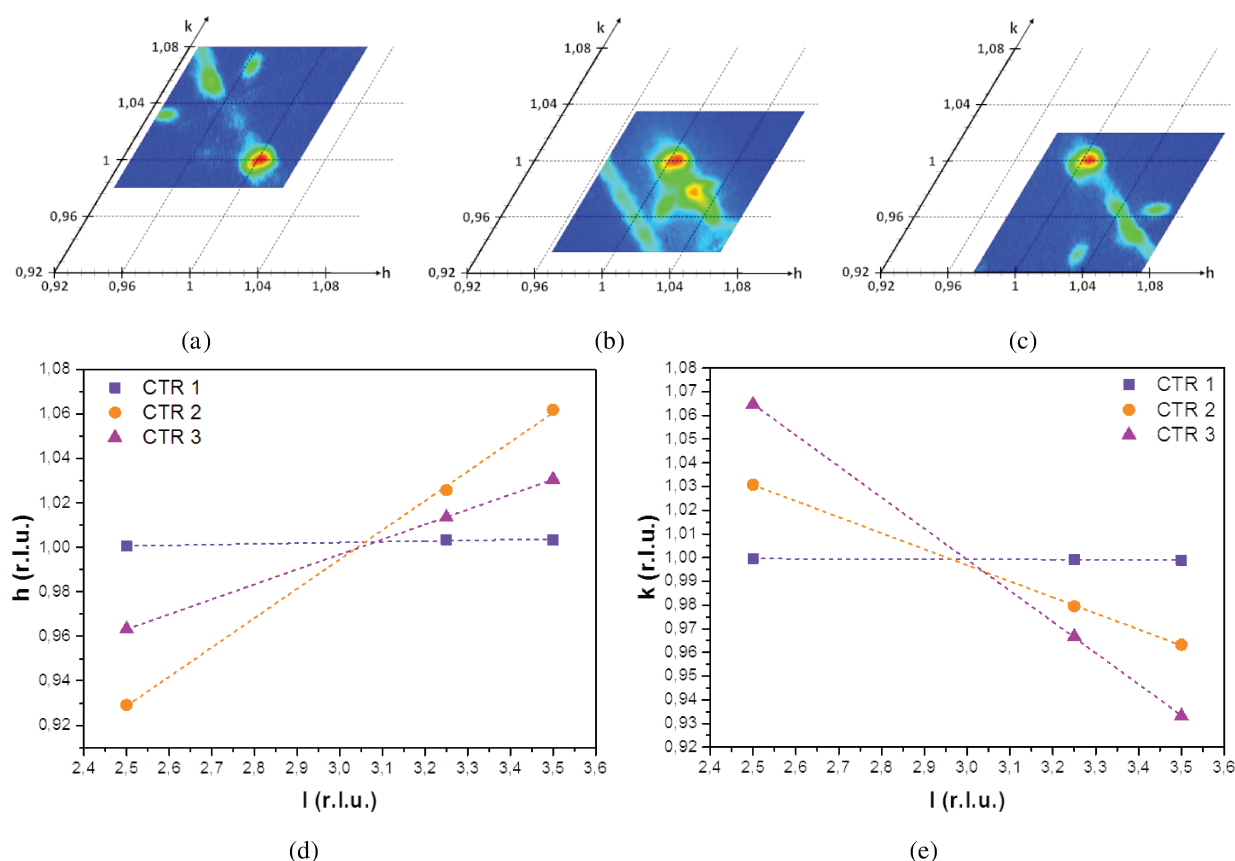


Figure 9 : coupes dans le plan (hk) de la distribution d'intensité diffusée enregistrées autour du nœud 113 réalisées à (a) $l = 2,5$, (b) $l = 3,25$ et (c) $l = 3,5$ et (d) et (e) relevés des coordonnées des taches de diffraction montrant la présence de trois tiges de troncature (CTR) passant par le centre du nœud 113 dans le cas d'une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° présentant une organisation bidimensionnelle.

Cet échantillon, traité pendant 96 h, a également pu être étudié par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante ex situ. Des clichés $(q_y; q_z)$ ont été enregistrés, en fonction de la rotation de la surface de l'échantillon, sur une plage angulaire de 330° avec un pas angulaire de $0,25^\circ$. L'ensemble de ces mesures permet de reconstruire la distribution tridimensionnelle de l'intensité diffusée au voisinage de l'origine du réseau réciproque. La projection de l'intensité dans le plan $(q_x; q_y)$ de cette distribution est présentée sur la Figure 10a. Cette carte a pu être indexée selon la méthode présentée dans le paragraphe I de ce chapitre et montre clairement plusieurs paires de tiges de diffusion ce qui confirme que **la**

surface de cet échantillon est bien organisée dans plusieurs directions comme l'illustre également l'image topographique obtenue par AFM reportée sur la Figure 10b.

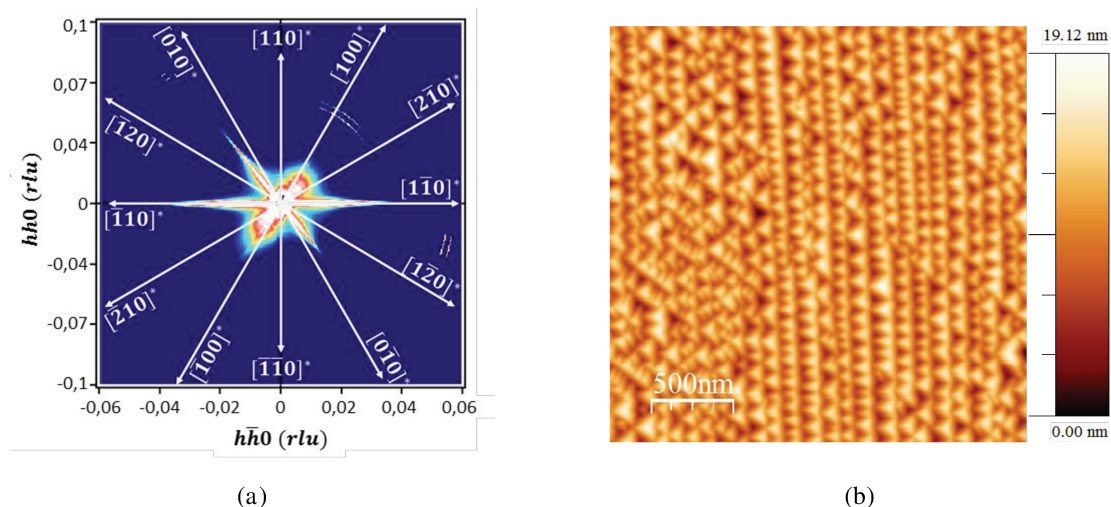


Figure 10 : (a) projection de l'intensité diffusée dans le plan $(q_x; q_y)$ et (b) image topographique AFM obtenues pour une surface vicinale de saphir découpée avec des angles $m_1 = 10^\circ$ et $m_2 = 0^\circ$ et traitée à 1250 °C pendant 96 h sous oxygène.

Il a de plus été possible de mesurer les dimensions du réseau dans les différentes directions afin de les comparer à celles mesurées pour la surface vicinale de saphir présentant la même géométrie initiale (c'est-à-dire découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul et des bords de marches $\langle 110 \rangle$) mais traitée pendant 32 h seulement. Pour cela, la forme de la base des pyramides, déterminée dans le chapitre 3, a été superposée sur les cartes $(q_x; q_y)$ obtenues expérimentalement pour ces deux échantillons et présentées sur les Figure 11a et 11b. Les données de diffusion centrale sont bien entendu représentées dans le réseau réciproque alors que la trace de la base des pyramides est un objet de l'espace direct. Le passage de l'un à l'autre de ces espaces peut se faire géométriquement en considérant les droites orthogonales à chacun des côtés de la base de la pyramide, c'est-à-dire en prenant les hauteurs du triangle. La Figure 11 met alors en évidence que les différentes paires de tiges de diffusion correspondent à chacune de ces trois hauteurs et ce, pour les deux surfaces considérées ici ! Il apparait ainsi que le signal de diffusion centrale est fortement dominé par le facteur de forme des pyramides. A partir de ces figures et de la connaissance du réseau 2D servant à décrire la morphologie de la surface (Cf. paragraphe III. 2) du chapitre 3), il a néanmoins été possible de représenter l'orientation des empilements de ces pyramides, par rapport au signal de diffusion expérimental mesuré (Cf. Figure 11c) afin de pouvoir étudier l'évolution, en fonction du temps, des périodes dans les différentes directions du réseau.

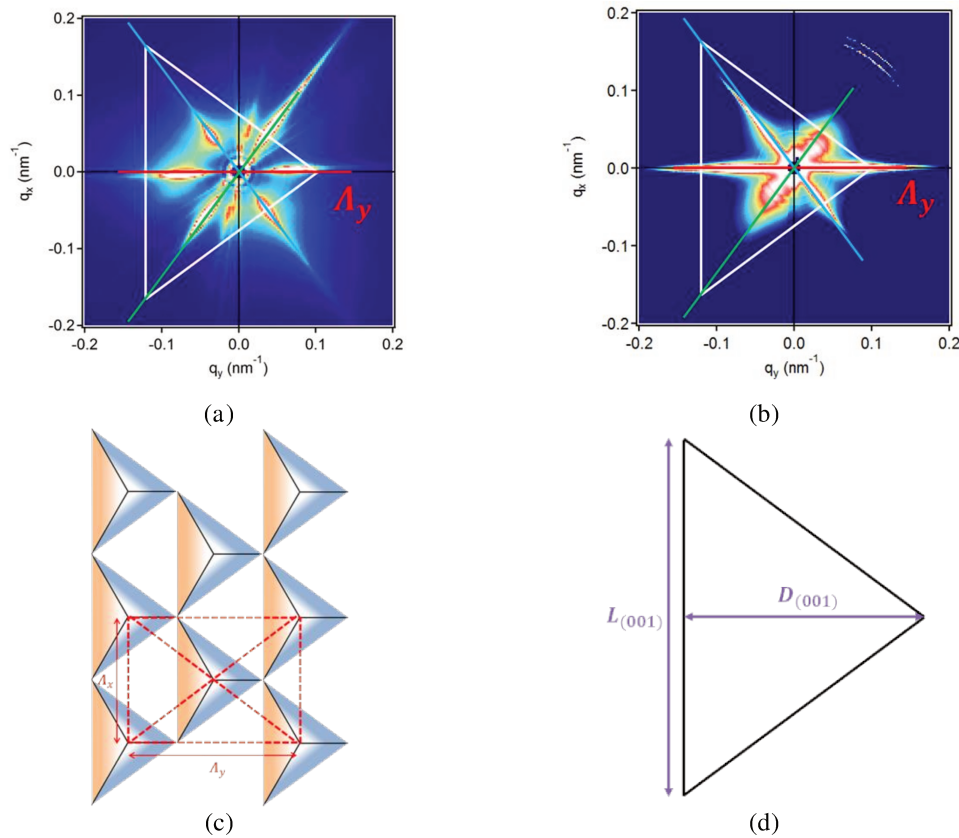


Figure 11 : projections de l'intensité diffusée dans le plan $(q_x; q_y)$ enregistrées pour des surfaces vicinales de saphir découpées avec des angles $m_1 = 10^\circ$ et $m_2 = 0^\circ$ et traitées à 1250°C sous oxygène pendant (a) 32 h et (b) 96 h, (c) représentation schématique du réseau 2D correspondant et (d) représentation de la base d'une pyramide (Cf. Figure 30 du chapitre 3)

Les valeurs obtenues par simulation (Cf. paragraphe III. 4) du chapitre 3) sont présentées dans le Tableau 1 et montrent que **les dimensions du réseau ont effectivement évolué avec la durée de traitement thermique**. En effet, le réseau obtenu pour 96 h de palier à 1250°C sous oxygène est plus grand que celui observé après 32 h. Etant donné que la forme et l'organisation des objets constituant la surface sont conservées (Cf. Figure 9), ce résultat permet de déduire que l'augmentation de la durée de traitement thermique conduit à une **augmentation de la taille moyenne des pyramides décorant le réseau bidimensionnel**. En effet, d'après les résultats présentés dans le chapitre 3, la période Λ_x est égale à la largeur de la base de la pyramide alignée selon la direction $[110]$ et notée $L_{(001)}$ sur la Figure 11d. Les valeurs récapitulées dans le Tableau 1 montrent que les longueurs $L_{(001)}$ et $D_{(001)}$ sont environ 1,7 fois plus grandes après 96 h de traitement thermique que dans le cas de la surface traitée pendant 32 h. Pour ce qui est de la surface de la base des pyramides, la surface est environ 2,8 fois plus importante pour le traitement effectué pendant 96 h que pour celui de 32 h. Ces observations laissent supposer que, une fois le réseau 2D formé, par un mécanisme

qui sera proposé par la suite, **l'évolution de la surface avec la durée du palier correspond à un phénomène de coalescence des objets constituant la surface** où les plus petites pyramides disparaissent au profit des plus grandes.

		32 h	96 h
Dimensions du réseau	Λ_x	84,5 nm	142 nm
	Λ_y	112 nm	188 nm
Tailles moyennes des pyramides	$L_{(001)}$	84,5 nm	142 nm
	$D_{(001)}$	56 nm	94 nm
Surface de la base des pyramides		2366 nm ²	6674 nm ²

Tableau 1 : récapitulatif des dimensions du réseau et tailles moyennes des pyramides mesurées pour des surfaces vicinales de saphir découpées avec des angles $m_1 = 10^\circ$ et $m_2 = 0^\circ$ et traitées à 1250 °C sous oxygène pendant 32 h et 96 h.

La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus par GIXD et GISAXS pour des échantillons présentant une organisation de surface 2D et traités pendant des durées différentes permettent tout d'abord de conclure que la forme et l'organisation des objets sur la surface est conservée pendant la durée du traitement thermique. De plus, une augmentation significative de la taille des objets a pu être mise en évidence. Ces observations indiquent qu'une augmentation de la durée de traitement thermique conduit à la coalescence des pyramides servant à décrire la morphologie de la surface.

Les cas de l'évolution des réseaux 1D et 2D au cours de traitements thermiques isothermes ayant été présentés dans ce paragraphe, la partie suivante est consacrée, quant à elle, au passage d'un type de réseau à l'autre.

III. Transition 1D/2D

L'objectif général de cette partie est d'essayer de déterminer les processus de mise en ordre des marches, présentes sur les surfaces vicinales de saphir, permettant le passage de l'organisation monodimensionnelle (c'est-à-dire l'organisation pouvant être décrite par un recouvrement total de la surface par des prismes organisés de façon périodique dans une direction) vers l'organisation bidimensionnelle (décrite comme étant une assemblée de pyramides à base isocèle réparties sur une réseau rectangulaire centré). Dans ce paragraphe, avant de proposer un mécanisme relatif à la transition du réseau 1D vers le réseau 2D, plusieurs aspects seront abordés. Ainsi, nous commencerons tout d'abord par effectuer une

comparaison des morphologies de surface, obtenues suite à des traitements thermiques à haute température, en fonction de la nature des bords de marches de la surface vicinale. Puis nous présenterons également l'influence des angles de découpe, nécessaires à la création de la surface vicinale, sur le passage de l'organisation 1D à l'organisation 2D.

III. 1) Rôle de la nature des bords de marches

Des surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul et présentant des bords de marches alignés sur des directions $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 210 \rangle$ de l'alumine α ont été étudiées au cours de ces travaux. De telles surfaces ont été traitées simultanément à 1250°C sous oxygène pendant des durées variables puis ont été observées par microscopie à force atomique ; les images topographiques obtenues sont reportées sur la Figure 12. Ces images montrent clairement que, pour des angles de découpe identiques (à savoir ici $m_1 = 10^\circ$ et $m_2 = 0^\circ$), la direction cristallographique initiale des bords de marches selon laquelle est découpée le monocristal d'alumine α conduit à des morphologies de surface différentes. En effet, dans le cas des surfaces découpées avec des bords de marches alignés selon une direction $\langle 210 \rangle$ les marches, organisées dans une seule

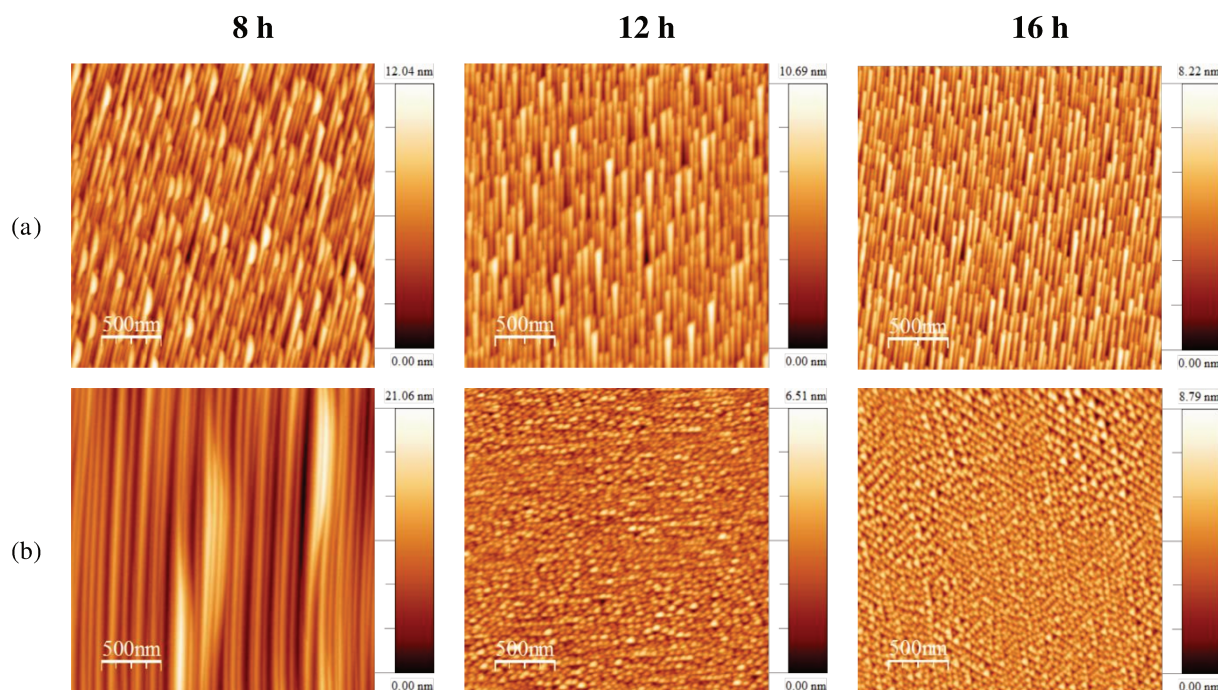


Figure 12 : images topographiques AFM de surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul et présentant des bords de marches selon une direction (a) $\langle 210 \rangle$ et (b) $\langle 110 \rangle$ traitées à 1250°C sous oxygène pendant des durées variables.

direction, sont relativement courtes et rectilignes et ce, quelle que soit la durée de traitement thermique (Cf. Figure 12a). Alors que pour ce qui est des surfaces pour lesquelles les bords de marches correspondent à une direction $\langle 110 \rangle$, les marches sont plus longues pour une durée de traitement thermique de 8 h puis une organisation bidimensionnelle est obtenue à partir de 12 h (Cf. Figure 12b). **Ces observations illustrent donc bien que des comportements différents des surfaces vicinales de saphir peuvent être obtenus selon la situation initiale : c'est-à-dire si le monocristal a été découpé pour former des bords de marches alignés sur une direction $\langle 110 \rangle$ ou sur une direction $\langle 210 \rangle$ de l'alumine α .**

Plusieurs représentations de surfaces vicinales de saphir découpées avec des bords de marches alignés selon une direction $\langle 110 \rangle$ ou selon $\langle 210 \rangle$ sont reportées sur la Figure 13. La position des atomes dans la maille de l'alumine α implique que, d'un point de vue cristallographique, les bords de marches $\langle 110 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$, représentés sur la Figure 13d, sont différents l'un de l'autre. Ces différences à l'échelle atomique pourraient donc conduire au fait que les mobilités des atomes d'oxygène ne soient pas identiques suivant la direction cristallographique des bords de marches, ce qui entraînerait donc des morphologies de surface différentes après la mise en ordre des marches dans les deux cas.

Pour ce qui est des surfaces avec des bords de marches alignés selon une direction $\langle 110 \rangle$, des échantillons ont également été étudiés par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante ex situ. Les cartes $(q_x; q_y)$ expérimentales enregistrées sur des surfaces traitées pendant des durées de 8 h, 16 h, 32 h, 48 h et 96 h sont reportées sur la Figure 14. Comme le montrent les tiges de diffusion observables le long de la direction $[1\bar{1}0]^*$, l'échantillon traité pendant 8 h présente une organisation périodique dans une seule direction et est celui dont la description de la morphologie de la surface a été proposée en détail dans le chapitre précédent (Cf. paragraphe II du chapitre 3).

Concernant les échantillons traités pendant des durées comprises entre 16 h et 96 h, les cartes $(q_x; q_y)$ indexées montrent que plusieurs directions présentant des maxima d'intensité diffusée sont nettement visibles. De plus, une modification de la distribution d'intensité diffusée avec la durée de traitement thermique est clairement visible sur ces cartes. Ainsi, ces observations indiquent donc que **l'organisation de la surface évolue avec la durée de**

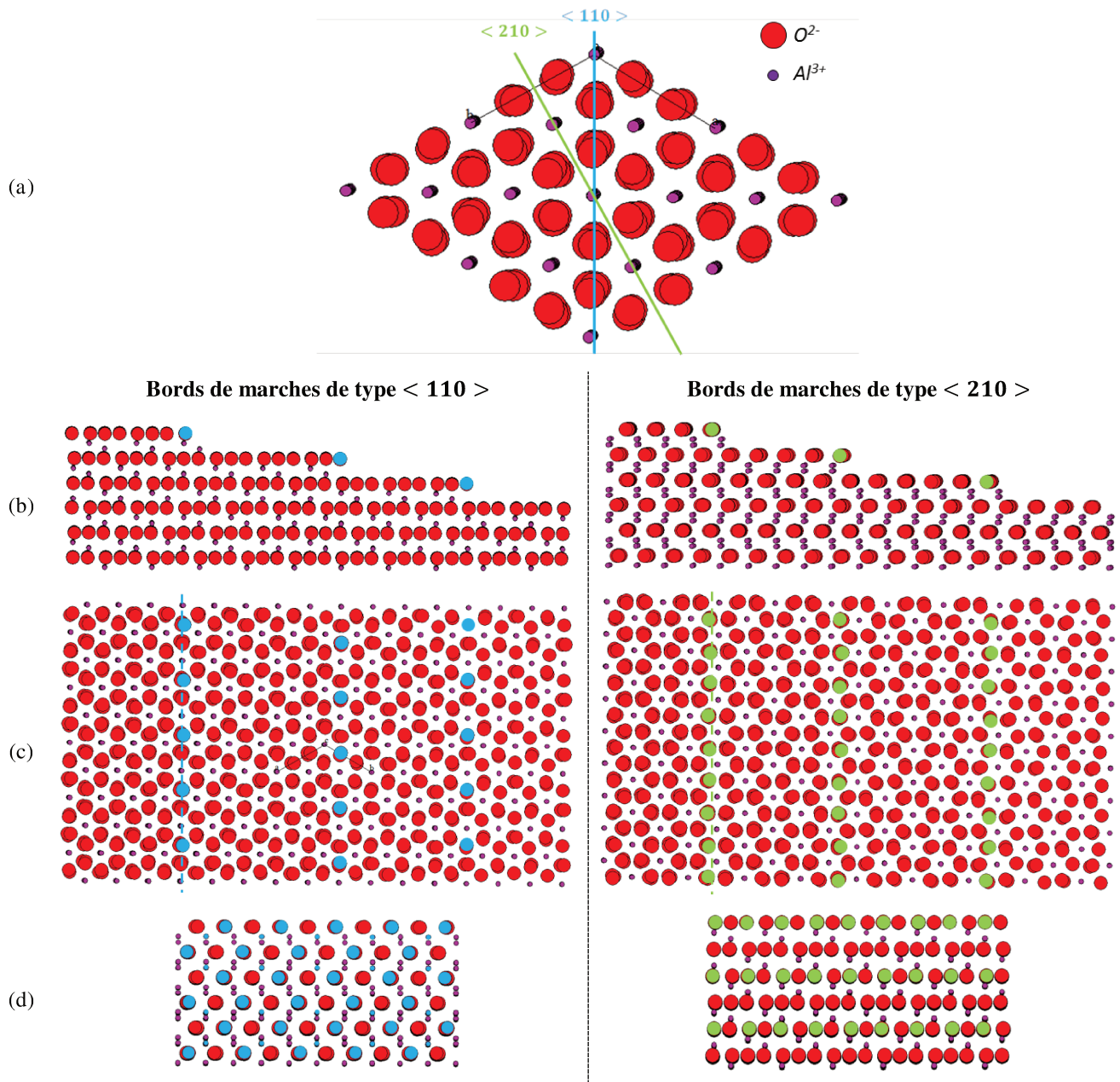


Figure 13 : (a) visualisation des deux directions de bords de marches possibles, à savoir le long des directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$, représentations schématiques de surfaces vicinales d'alumine α (b) dans le plan perpendiculaire aux marches, (c) dans la direction normale aux terrasses, c'est-à-dire le long de l'axe \vec{c} de l'alumine α et (d) plan du bord de marches. Les atomes bleus et verts sont les atomes présents dans le bord des marches de la surface vicinale.

palier. Ces cartes montrent tout d'abord que la diffusion le long de la direction initiale des bords de marches (c'est-à-dire le long de $[1\bar{1}0]^*$) a été conservée lors du passage du réseau 1D au réseau 2D. Cependant la transition 1D/2D semble également entraîner un léger décalage des tiges de diffusion par rapport à la direction cristallographique considérée. En effet, pour l'échantillon présentant une morphologie 1D, le signal de diffusion est parfaitement aligné sur la direction $[1\bar{1}0]^*$ (Cf. Figure 14a) alors que ce n'est plus tout à fait le cas pour les quatre durées de traitement thermique supérieures à 8 h (Cf. Figure 14b, c, d et

e). Ces cartes montrent de plus que d'autres directions apparaissent lorsque la durée de traitement thermique augmente. En effet, des tiges de diffusion sont visibles, de façon plus ou moins marquée, suivant les directions $[100]^*$, $[110]^*$ et $[010]^*$ et (Cf. Figure 14b, c, d et e). Ces cartes montrent différentes étapes du processus de mise en ordre conduisant à l'obtention du réseau 2D. Ainsi, le mécanisme de mise en ordre commence naturellement à partir des bords de marches organisés de façon périodique dans une direction de l'espace dont l'organisation a été décrite en détail dans le chapitre 3 et dont l'évolution a été mise en évidence dans le paragraphe II. 2). A ce moment, la surface est donc constituée de prismes, rectilignes sur de grandes longueurs, recouvrant totalement la surface. Cette situation est schématisée sur la Figure 15a en ne représentant que les bords de marches. Ensuite, comme cela a été mis en évidence par GISAXS in situ, une augmentation de la durée de traitement thermique va impliquer une augmentation de la période des marches et une diminution de leur longueur. La croissance des marches est accompagnée d'un phénomène de méandrage des bords de marches conduisant à des marches plus courtes (Cf. Figure 15b).

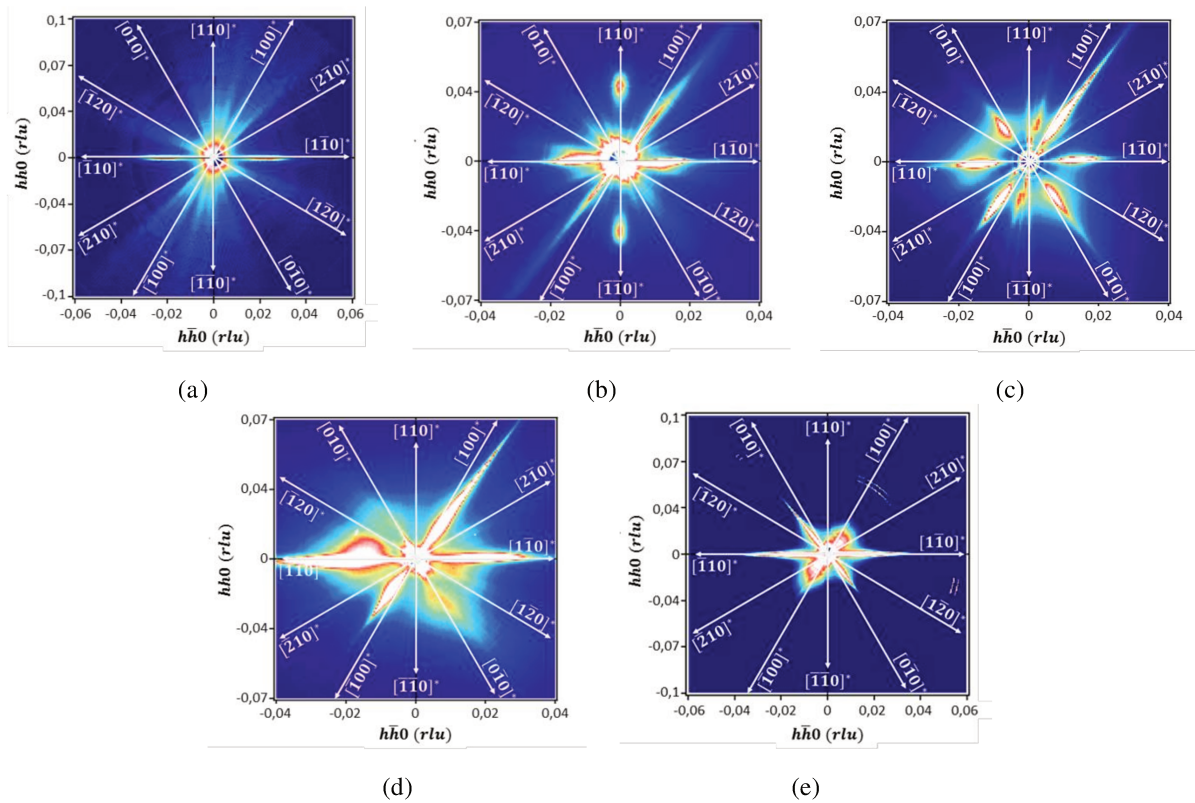


Figure 14 : *projections de l'intensité diffusée dans le plan $(q_x; q_y)$ obtenues pour des surfaces vicinales de saphir découpées avec des angles $m_1 = 10^\circ$ et $m_2 = 0^\circ$ traitées à 1250°C sous oxygène pendant (a) 8 h, (b) 16 h, (c) 32 h, (d) 48 h et (e) 96 h dans le cas des bords de marches alignés selon une direction $\langle 110 \rangle$ de l'alumine α .*

Des tiges de diffusion alignées sur les directions $[110]^*$ et $[1\bar{1}0]^*$ sont visibles sur la carte $(q_x; q_y)$ enregistrée pour une durée de traitement thermique de 16 h (Cf. Figure 14c). Ces tiges correspondent à la présence de l'organisation des pyramides selon le réseau rectangulaire centré décrit précédemment et schématisé sur la Figure 15c. Les tiges observables le long de la direction $[1\bar{1}0]^*$ sont plus proches de l'origine du réseau réciproque que celles visibles selon $[110]^*$ ce qui confirme bien que le réseau 2D est orienté comme sur la Figure 15c.

Les cartes $(q_x; q_y)$ obtenues pour des durées de traitement thermique supérieures à 16 h montrent que les tiges visibles le long de $[110]^*$ disparaissent progressivement mais que des maxima d'intensité sont ensuite observables le long de directions proches de $[100]^*$ et de $[010]^*$. Ces directions sont ensuite conservées pour les différentes durées de traitement thermique (Cf. Figure 14c, d et e). Ces observations montrent que l'ordre le long de \vec{q}_x est de moins en moins visible au fur et à mesure de l'évolution de la taille des pyramides par un processus de coalescence (Cf. paragraphe II. 3)). La croissance des pyramides va conduire à une surface avec des pyramides de formes identiques mais présentant une distribution de tailles importante (Cf. Figure 15d). De ce fait, le réseau rectangulaire n'est pas parfaitement conservé ce qui explique la disparition des tiges alignées sur $[110]^*$. Celles le long de $[1\bar{1}0]^*$, en revanche, sont toujours présentes car l'orientation des pyramides ne change pas et celles-ci restent alignées selon la direction initiale des bords de marches de la surface vicinale. La présence de maxima d'intensité proches de $[100]^*$ et de $[010]^*$, quant à elle, peut alors être attribuée au facteur de forme des pyramides qui ont toutes la même forme, décrite précédemment dans le chapitre 3.

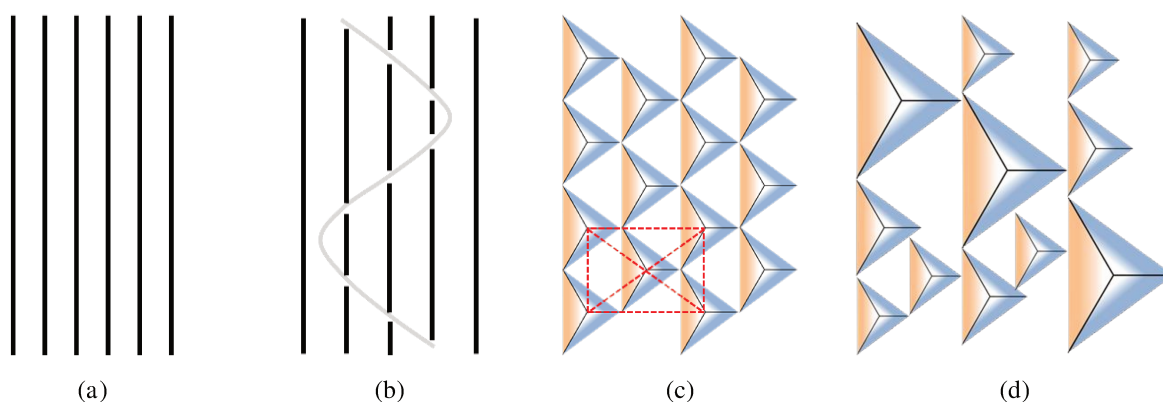


Figure 15 : représentations schématiques de différentes étapes du processus conduisant à la formation du réseau 2D correspondant (a) à l'organisation 1D, (b) au méandrage des bords de marches, (c) à l'organisation 2D et (d) à la coalescence des pyramides.

III. 2) Influence de l'orientation de la surface vicinale

De manière générale, l'orientation d'une surface vicinale, définie dans le premier chapitre, dépend de la façon dont le monocristal a été découpé pour créer cette surface. Dans ce paragraphe, l'objectif est alors de déterminer l'influence de cette orientation sur la transition de l'organisation monodimensionnelle vers l'organisation bidimensionnelle. Deux aspects seront alors abordés dans la suite de cette partie : tout d'abord, le rôle de l'angle de miscut m_1 sera présenté puis le cas de surfaces vicinales découpées avec un angle d'azimut m_2 non nul sera étudié.

III. 2. 1) Rôle de l'angle de miscut m_1

Dans les travaux antérieurs, réalisés par A. Fakh, le tracé de l'évolution de la période en fonction de la durée de traitement thermique dans un diagramme log-log avait permis de mettre en évidence et d'identifier deux régimes d'évolution : un premier régime, noté (I) sur la Figure 16, correspondant à la croissance des paquets de marches et un second régime, noté (II) sur la Figure 16, attribué à l'apparition de l'organisation bidimensionnelle de la surface. Il avait également été montré que le second régime n'est présent que dans le cas d'une surface vicinale présentant un angle de miscut m_1 de 10° (Cf. Figure 16). Il avait alors été conclu qu'une augmentation de la valeur de l'angle de miscut m_1 semblait favoriser l'apparition du

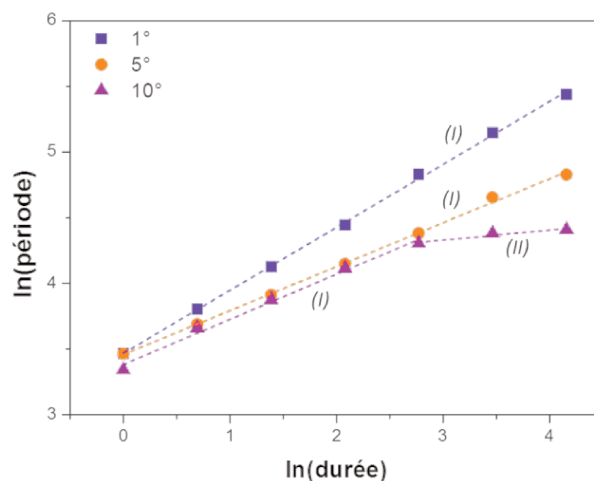


Figure 16 : tracé log-log de l'évolution de la période des marches en fonction de la durée de traitement thermique pour différentes valeurs de l'angle de miscut m_1 [3].

réseau 2D [3]. C'est pourquoi, au cours des travaux présentés ici, des surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans (001) découpées avec un angle de miscut m_1 de 15° ont été traitées à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur, pour des durées de traitement thermique variables, comprises entre 2 h et 96 h, afin de pouvoir étudier l'évolution de la morphologie de leur surface.

La Figure 17c présente les clichés GISAXS expérimentaux obtenus pour des échantillons traités pendant 2 h et 8 h, dont les images AFM sont reportées sur les Figure 17a et 17b. Ces clichés ont été enregistrés dans la situation où les bords de marches étaient positionnés parallèlement à la direction du faisceau de rayons X incident. Des tiges de diffusion sont clairement visibles sur ces clichés ($q_y; q_z$) ce qui confirme que les marches présentes sur les surfaces de ces deux échantillons sont, l'une comme l'autre, organisées de façon périodique. De plus, les coupes réalisées, à une valeur de q_z fixée, à partir de ces données et présentées sur le graphique de la Figure 17c permettent de comparer les données enregistrées pour ces deux échantillons. Ainsi, ces coupes montrent que les tiges de diffusion de l'échantillon traité pendant 8 h sont plus proches de l'origine du réseau réciproque que celles de la surface traitée seulement 2 h. **Ce rapprochement des tiges vers le centre du réseau réciproque indique clairement que la période des marches augmente avec la durée de traitement thermique.**

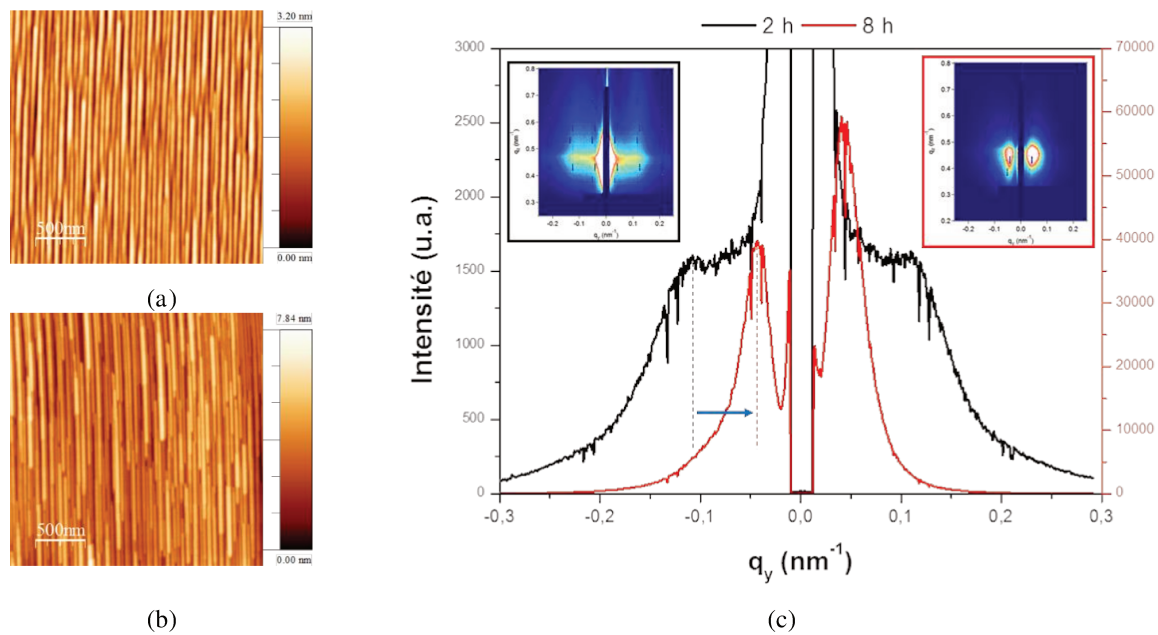


Figure 17 : images topographiques AFM après (a) 2 h et (b) 8 h de traitement thermique et (c) clichés ($q_y; q_z$) et coupes, réalisées à $q_z = 0,46 \text{ nm}^{-1}$, obtenus sur des surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 15° et traitées à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur pendant 2 h et 8 h.

Ces données expérimentales ont pu être analysées par simulation avec le logiciel FitGISAXS [2] afin de déterminer la forme et l'organisation des marches. Le modèle de prismes organisés de façon périodique dans une direction, décrit en détail dans le chapitre 3, a été utilisé. De la même façon que précédemment, la longueur des marches est estimée grâce à la carte $(q_y; \varphi)$ déterminée pour chacun des échantillons à partir de séries de clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux enregistrés en fonction de l'angle de rotation φ . En supposant que la surface est totalement recouverte par ces prismes, les simulations ont conduit à des périodes de $33 \pm 0,6$ nm et 78 ± 1 nm pour les surfaces traitées pendant 2 h et 8 h respectivement. Les coupes expérimentales (Cf. Figure 17c) montrent également une diminution de la largeur de la distribution d'intensité qui peut être reliée à une augmentation de l'ordre sur l'échantillon.

Les évolutions de la période et de la hauteur des marches ont été mesurées pour des durées allant jusqu'à 96 h à partir de l'analyse des images AFM de ces différents échantillons et sont reportées sur les Figure 18a et 18c respectivement. La Figure 18a montre clairement que **la période des marches augmente avec la durée de traitement thermique**. Ainsi, pour une durée de traitement thermique de 2 h, la période mesurée est d'environ 69 nm et atteint une valeur proche de 175 nm pour une durée de 96 h (Cf. Figure 18a). De la même façon, la Figure 18c illustre que **la hauteur des marches présente une évolution similaire en fonction de la durée de traitement thermique**. Une valeur correspondant à environ 7 fois la distance entre deux plans d'ions oxygène consécutifs, notée $c/6 = 0,216$ nm [1], soit une hauteur de marches proche de 1,6 nm, est obtenue après 2 h de traitement thermique. Cette valeur augmente jusqu'à 4,8 nm (soit $22 \times c/6$) dans le cas d'une durée de 96 h (Cf. Figure 18c). Les évolutions de la période et de la hauteur des marches en fonction de la durée de traitement thermique dans un diagramme log-log sont également présentées sur les Figure 18b et 18c respectivement. Pour ce qui est des surfaces vicinales avec un angle de miscut m_1 de 15° , le graphique reporté sur la Figure 18 montre que, jusqu'à 96 h de traitement thermique, contrairement à la surface vicinale avec un angle de miscut m_1 de 10° (Cf. Figure 16), **seul le premier régime de croissance, correspondant à la croissance des paquets de marches et à leur coalescence, peut être mis en évidence**. Enfin, la surface vicinale orientée selon les plans (001) de l'alumine α et découpée avec un angle de miscut m_1 de 15° traitée à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène présente une **évolution de la période des marches en fonction de la durée de traitement thermique semblant suivre une loi de type puissance dont le coefficient est de 0,26** (Cf. Figure 18). Cette valeur d'exposant est caractéristique

d'un processus de croissance des marches induit par une diffusion des marches individuelles et limité par la diffusion surfacique des atomes [8]. Par ailleurs, il s'agit d'une valeur identique à celles obtenues pour les surfaces vicinales présentant un angle de miscut m_1 de 1° et 5° [3]. Dans ces trois cas, la croissance de cette période semble ne pas être influencée par l'apparition d'un processus de méandrage.

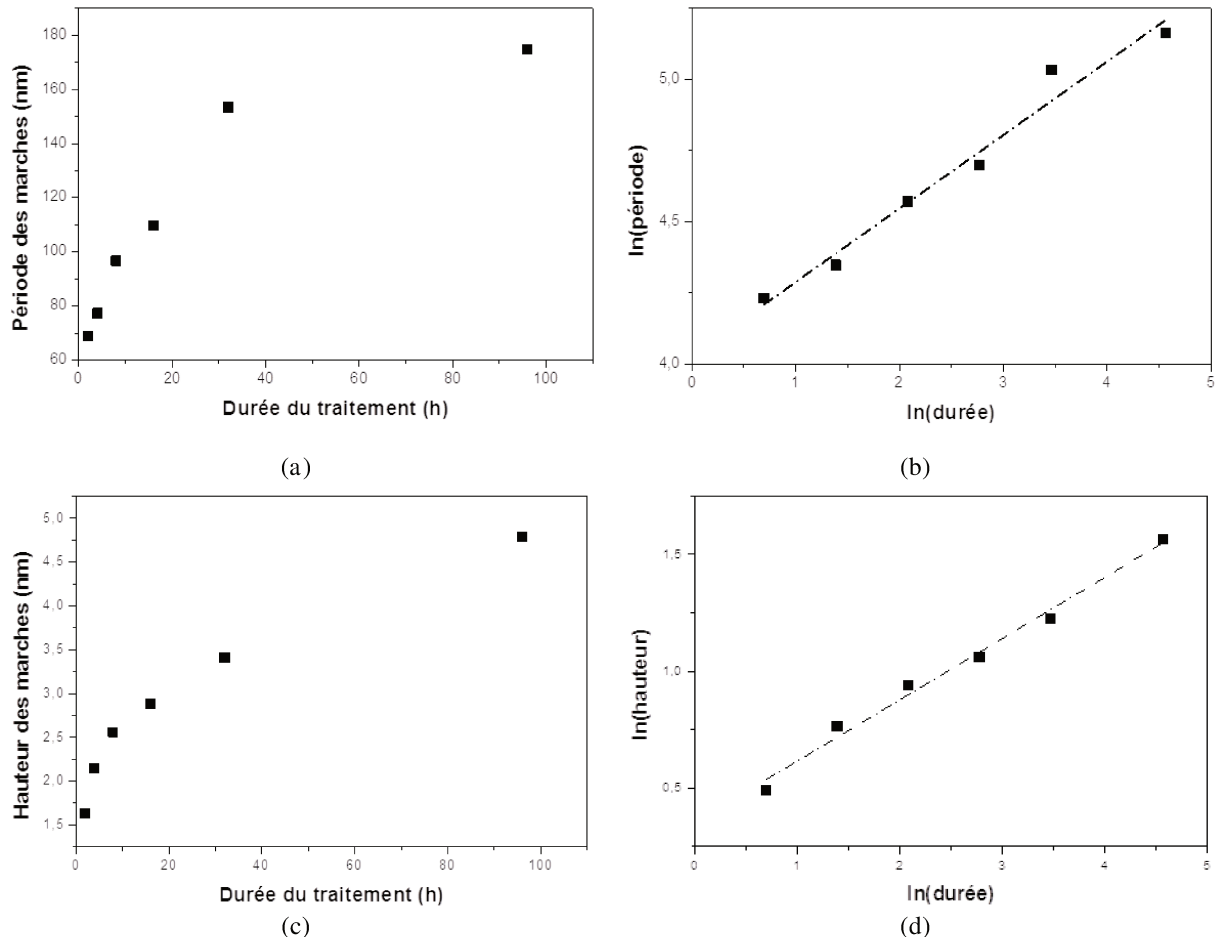


Figure 18 : évolutions de (a) la période et (c) la hauteur des marches en fonction de la durée de traitement thermique et évolutions de (b) $\ln(\text{période})$ et (d) $\ln(\text{hauteur})$ en fonction de $\ln(t)$ dans le cas des surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 15° et traitées à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur.

La Figure 19 permet de comparer les coupes réalisées à une valeur de q_z fixée obtenues à partir des données expérimentales des échantillons $m_1 = 10^\circ$ et $m_1 = 15^\circ$ traités à 1250°C pendant 8 h sous oxygène. Ce graphique montre clairement que les tiges de diffusion obtenues dans le cas d'un angle de miscut $m_1 = 10^\circ$ sont plus éloignées de l'origine du réseau réciproque que celles de l'échantillon avec un angle de miscut $m_1 = 15^\circ$. Cette observation indique donc que la période des marches sur la surface $m_1 = 10^\circ$ est inférieure à celle obtenue pour $m_1 = 15^\circ$ et permet d'illustrer que la mise en ordre est ralentie dans le cas

où l'angle de miscut m_1 est de 10° où le phénomène de méandrage des bords de marches est présent.

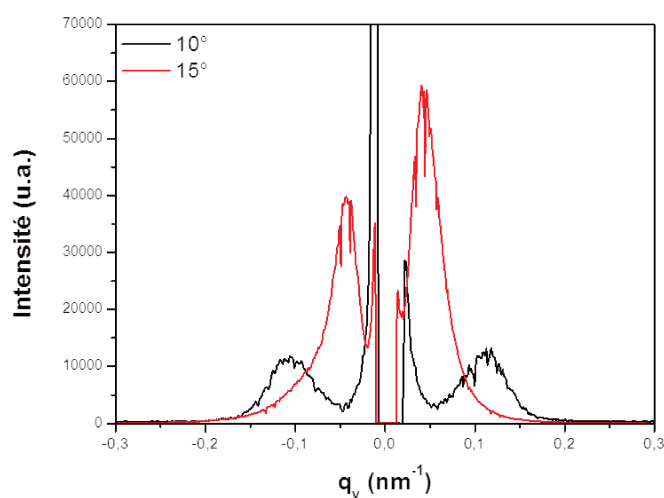


Figure 19 : coupes GISAXS obtenues sur des surfaces vicinales de saphir avec des angles de miscut m_1 de 10° (coupe à $q_z = 0,38 \text{ nm}^{-1}$) et 15° (coupe à $q_z = 0,46 \text{ nm}^{-1}$) traitée à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur pendant 8 h.

Une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 15° et traitée pendant 32 h à 1250°C sous oxygène a été étudiée par GISAXS afin de déterminer l'organisation de sa surface. En effet, dans le cas de surfaces vicinales avec $m_1 = 10^\circ$, ces conditions de traitement thermique conduisent à la morphologie de surface 2D décrite en détail dans le paragraphe III du chapitre 3. L'évolution du signal de diffusion a été enregistrée sur 330° par rotation autour de la normale à la surface avec un pas angulaire de $0,25^\circ$. La carte $(q_x; q_y)$ expérimentale ainsi obtenue est reportée sur la Figure 20a. Il est clairement visible qu'une seule direction est présente sur cette carte, ce qui est caractéristique d'une surface organisée dans une seule direction, puisque dans ce cas le signal de diffusion n'est observable que sur une petite plage angulaire, positionnée de part et d'autre de la situation où les bords de marches et le faisceau de rayons X sont alignés. Le cliché $(q_y; q_z)$ expérimental obtenu dans cette situation est également reporté sur la Figure 20b. Ce cliché ne présente pas les tiges de diffusion observées normalement dans le cas de surfaces organisées de façon périodique. Cette absence de signal peut s'expliquer par le fait que la période est trop grande pour être visible avec cette configuration du montage expérimental. En effet, il a été montré dans le chapitre 2 que l'association de la distance échantillon-détecteur à 5230 mm et de l'énergie du faisceau de rayons X à 8 keV permettait d'observer des périodes jusqu'à environ 100 nm. Or la valeur de la période mesurée à partir de l'analyse des images AFM correspondant à cet

échantillon est d'environ 153 nm. Les tiges de diffusion sont probablement présentes mais masquées par le beam stop. Ces résultats montrent qu'un traitement thermique de 32 h à 1250 °C sous oxygène conduit à une surface constituée de marches rectilignes et non à l'obtention d'un réseau bidimensionnel lorsque l'angle de miscut m_1 vaut 15°. Une image AFM d'une surface vicinale avec un angle de miscut m_1 de 15° et traitée pendant une durée supérieure, à savoir 96 h à 1250 °C sous oxygène est reportée sur la Figure 21. Cette image montre à nouveau une surface organisée dans une seule direction et confirme que **l'apparition du réseau bidimensionnel n'est pas observée pour cet angle de miscut m_1 de 15°**. Ainsi, étant donné que le réseau 2D n'est visiblement pas obtenu pour toutes les valeurs d'angle de miscut m_1 étudiées jusqu'à présent, cela laisse donc supposer que la situation $m_1 = 10^\circ$ est en réalité un cas particulier pour les surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans (001), ce point sera abordé par la suite.

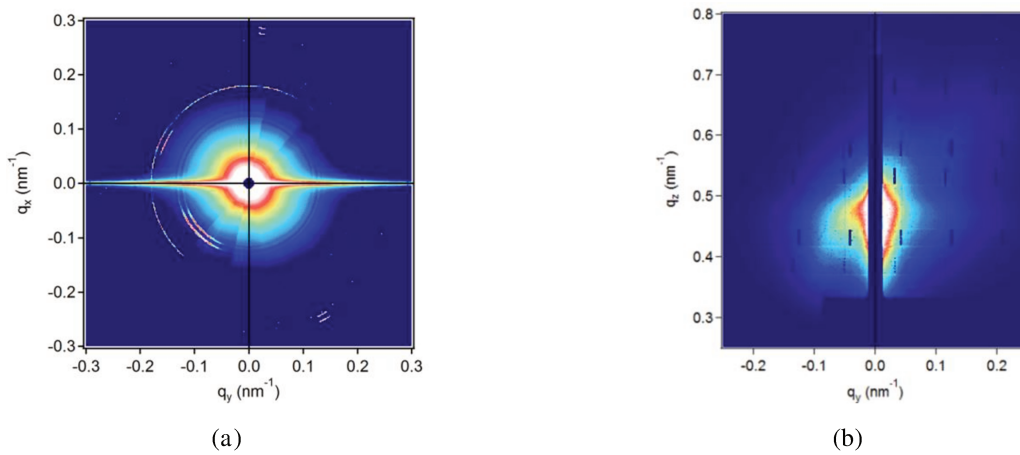


Figure 20 : (a) carte $(q_x; q_y)$ expérimentale réalisée à $q_z = 0,43 \text{ nm}^{-1}$ et (b) cliché $(q_y; q_z)$ enregistré lorsque les bords de marches sont alignés avec la direction du faisceau de rayons X incident dans le cas d'une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 15° et traitée à 1250 °C pendant 32 h sous oxygène.

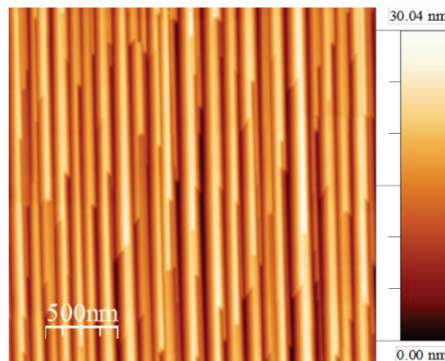


Figure 21 : image AFM topographique d'une surface vicinale de saphir présentant un angle de miscut m_1 de 15° et traitée à 1250 °C pendant 96 h sous oxygène.

III. 2. 2) Rôle de l'angle d'azimut m_2

Comme décrit précédemment, l'introduction d'un angle d'azimut m_2 non nul lors de la découpe du monocristal permet d'obtenir une surface vicinale dont la direction moyenne des bords de marches n'est plus parallèle à une direction cristallographique particulière. Les bords de marches ainsi obtenus sont alors crantés. Ce paragraphe a pour objectif de déterminer l'influence de la présence de ces crans sur le passage de la morphologie 1D à la morphologie 2D. Ainsi, des surfaces vicinales de saphir orientées selon les plans (001) et avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 de $0,5^\circ$, 1° et 2° ont été traitées à 1250°C sous une atmosphère d'oxygène pur pendant 8 h et 32 h afin de pouvoir étudier l'influence de la présence d'un angle d'azimut m_2 non nul sur la morphologie de la surface par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante.

Des séries de clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux GISAXS ont été enregistrés en fonction de la rotation de la surface autour de l'axe φ . L'acquisition de ces clichés GISAXS a été effectuée au voisinage de la position angulaire pour laquelle le faisceau de rayons X incident est aligné avec la direction des bords de marches. Pour les échantillons avec un angle d'azimut m_2 de 1° et 2° , traités 8 h et 32 h, l'acquisition des clichés $(q_y; q_z)$ a été faite sur une plage angulaire de 16° avec un pas de $0,05^\circ$. Les cartes $(q_x; q_y)$ obtenues pour ces surfaces ont été indexées et sont présentées sur la Figure 22 avec les images AFM des échantillons correspondants. Etant donné que les bords de marches de ces surfaces vicinales sont de type $\langle 210 \rangle$, le signal de diffusion peut être enregistré au voisinage d'un angle de rotation φ de 90° (Cf. paragraphe I). Pour ces substrats, quelle que soit la valeur de l'angle d'azimut m_2 et la durée de traitement thermique, des tiges de diffusion sont clairement visibles, ce qui indique bien que **les marches sont organisées de façon périodique à la surface de ces échantillons.**

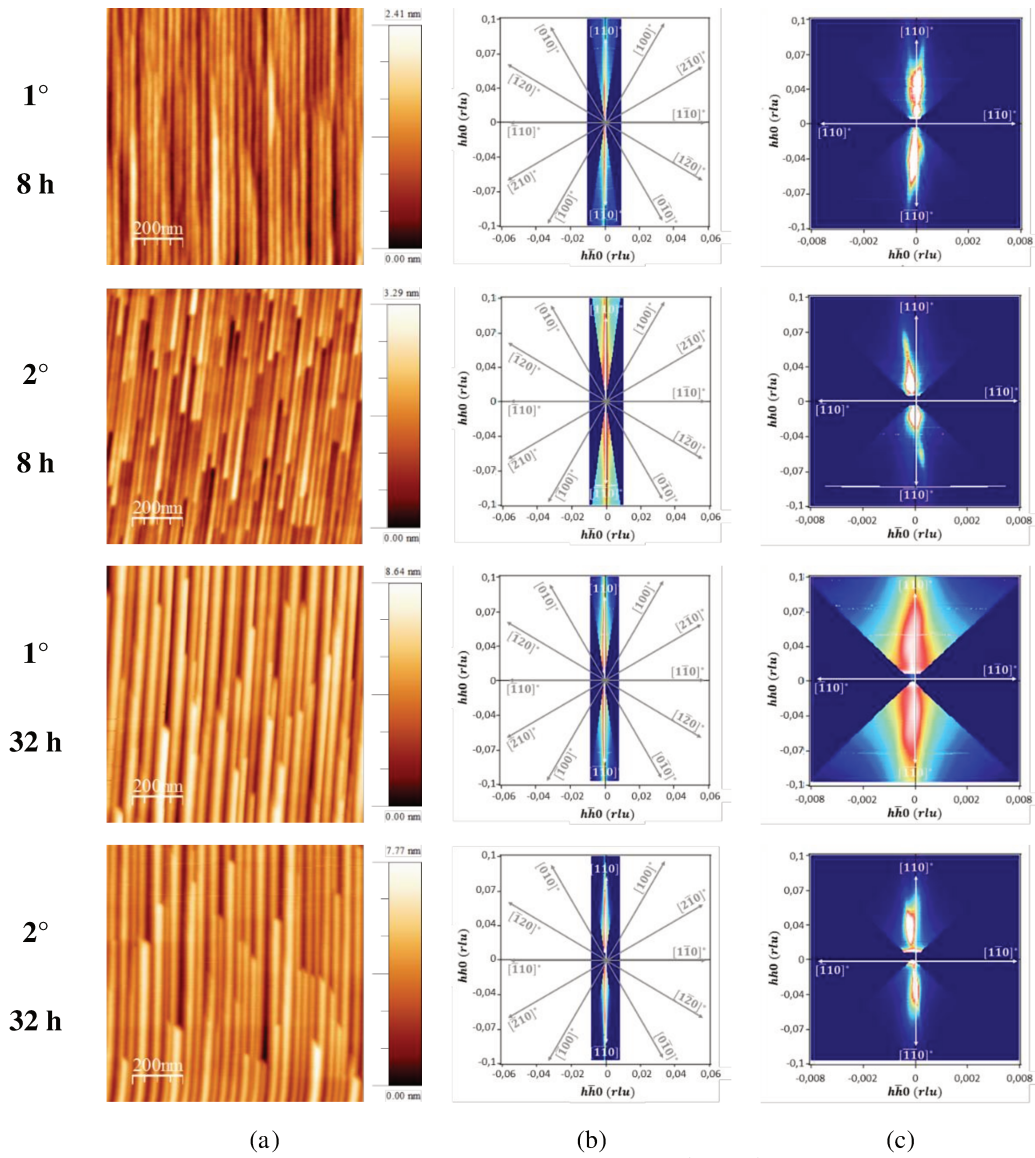


Figure 22 : (a) images AFM topographiques et (b) et (c) cartes $(q_x; q_y)$ expérimentales réalisées à $q_z = 0,46 \text{ nm}^{-1}$, pour des surfaces vicinales de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° avec différentes valeurs de l'angle d'azimut m_2 , traitées à 1250°C pendant 8 h et 32 h sous oxygène.

Les différentes cartes $(q_x; q_y)$ indexées avec le réseau réciproque de l'alumine α montrent que, quelle que soit la valeur de l'angle d'azimut m_2 et la durée de traitement thermique, **les tiges de diffusion ne sont pas parfaitement alignées avec la direction $[110]^*$** (Cf. Figure 22c). Ces observations signifient que la direction moyenne des bords de marches n'est pas exactement alignée avec la direction $[1\bar{1}0]$. Les décalages mesurés, pour ces échantillons, par rapport à la direction $[110]^*$ sont récapitulés dans le Tableau 2. Pour une durée de traitement thermique donnée, le décalage augmente avec la valeur de l'angle d'azimut m_2 . En revanche, ce décalage est quasiment constant pour les deux durées de

traitement thermique étudiées (Cf. Tableau 2). De plus, pour chacune des deux surfaces, les valeurs des décalages sont proches de la valeur $m_2/2$.

	$m_2 = 1^\circ$	$m_2 = 2^\circ$
8 h	0,4°	-1,1°
32 h	-0,3°	-0,9°

Tableau 2 : récapitulatif des décalages mesurés à partir des cartes $(q_x; q_y)$ GISAXS expérimentales enregistrées pour des surfaces vicinales de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et des angles d'azimut m_2 variables.

Concernant l'échantillon découpé avec un angle d'azimut m_2 de $0,5^\circ$ traité 32 h, l'acquisition des données GISAXS expérimentales a été réalisée sur une plage angulaire de 330° avec un pas de $0,5^\circ$. La carte $(q_x; q_y)$ ainsi obtenue est reportée sur la Figure 23b et montre que des tiges de diffusion ne sont visibles que dans une direction proche de $[110]^*$. Aucun signal n'est donc observable autour de la position angulaire $\varphi = 0^\circ$, c'est-à-dire le long d'une direction proche de $[1\bar{1}0]^*$. Un signal enregistré à cet endroit aurait pu indiquer que les crans le long des bords de marches étaient organisés de façon périodique pendant le traitement thermique, ce qui n'est pas le cas ici (Cf. Figure 23b).

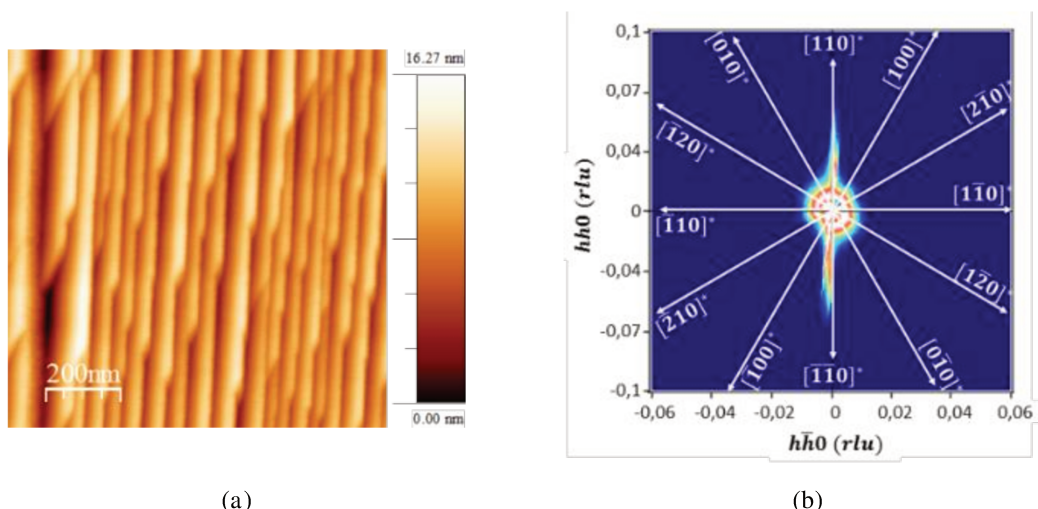


Figure 23 : (a) image AFM topographique et (b) carte $(q_x; q_y)$ expérimentale réalisée à $q_z = 0,46 \text{ nm}^{-1}$ pour une surface vicinale de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 de $0,5^\circ$ traitée à 1250°C pendant 32 h sous oxygène.

Ces observations montrent donc que, pour des surfaces vicinales de saphir avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 non nul, aucun réseau 2D n'est visible. De plus, **les crans créés le long des bords de marches en imposant un angle d'azimut m_2 non nul n'ont pas tendance à s'organiser de façon périodique pendant le traitement thermique.**

III. 3) Proposition de processus de transition 1D/2D

L'ensemble des résultats obtenus en faisant varier d'une part, l'angle de miscut m_1 et d'autre part l'angle d'azimut m_2 , indique que le réseau bidimensionnel ne se forme que sur les surfaces vicinales de saphir, orientées selon les plans (001), découpées avec un angle de miscut de m_1 de 10° et avec un angle d'azimut m_2 nul dans la situation où les bords de marches sont alignés selon une direction $\langle 110 \rangle$ et permet de proposer, dans ce cas, une identification des différentes étapes du processus de transition 1D/2D. Ces différents résultats laissent penser **qu'un processus de méandrage des bords de marches est à l'origine de la formation du réseau bidimensionnel** décrit dans le chapitre 3. En effet, les bords de marches, obtenus suite à la découpe du monocristal pour créer la surface vicinale, sont tout d'abord longs et rectilignes. Puis, au fur et à mesure que la durée de traitement thermique augmente, les marches deviennent plus courtes, comme l'illustrent les résultats obtenus par GISAXS in situ présentés sur la Figure 8. Cet effet peut alors être interprété comme étant une conséquence du phénomène de méandrage des bords de marches. Ces deux états de surface ont pu être observés par AFM à différents endroits d'une surface présentant un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul traitée pendant 36 h à 1250°C sous oxygène (Cf. Figure 24). **La présence de crans sur les bords des marches, créés artificiellement par la présence d'un angle d'azimut m_2 non nul, bloque le méandrage des bords de marches et ne permet pas la formation du réseau bidimensionnel.**

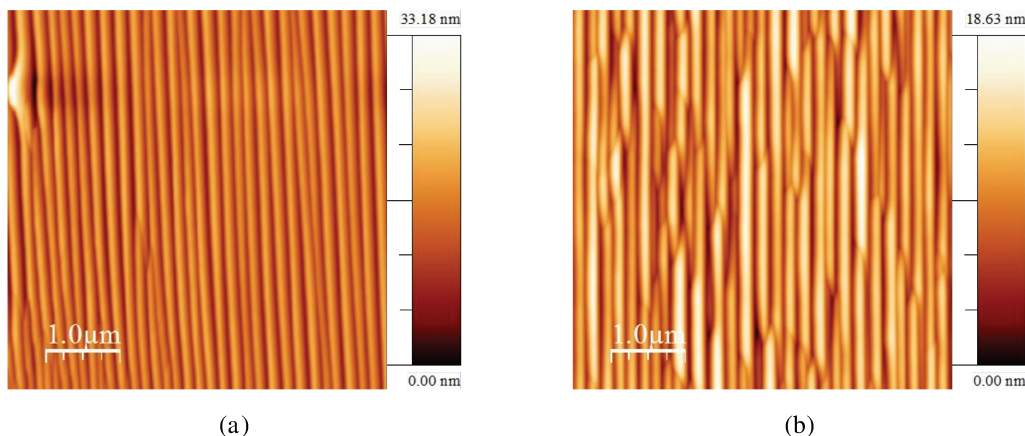


Figure 24 : images topographiques de deux zones distinctes d'une surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul traitée à 1250°C pendant 36 h sous oxygène et présentant (a) des bords de marches rectilignes et (b) des bords de marches avec un méandrage.

Comme mentionné dans le chapitre 1, Minoda et coll. ont montré que, sur des surfaces vicinales de silicium, lors du phénomène de méandrage, l'amplitude des oscillations des bords de marches augmente avec la durée du traitement thermique jusqu'à atteindre une valeur maximale (dépendant de l'angle de miscut m_1 de la surface vicinale considérée) [9]–[11]. De la même façon, dans le cas des surfaces vicinales de saphir, pendant le palier du traitement thermique, le méandrage apparaît, comme cela a été observé dans le cas du silicium [7], par un processus similaire à celui d'une décomposition spinodale et correspond à l'apparition d'une modulation périodique le long du bord des marches. Dans notre cas, cette modulation constituerait l'amorce de l'apparition de la deuxième période associée à la formation du réseau 2D. La condition pour que cette modulation périodique s'étende serait, par analogie avec la décomposition spinodale classique, que le système initial soit homogène, c'est-à-dire ici que les bords de marches soient rectilignes. L'introduction d'un angle d'azimut m_2 non nul est, dans ce type d'approche, un handicap majeur puisqu'elle induit la présence de crans repartis de façon non périodique le long des bords de marche, créant ainsi des points d'ancrage du méandrage repartis de façon quelconque et empêchant donc l'apparition d'une mise en ordre périodique.

La description de la surface, comme étant un réseau rectangulaire centré décoré par une assemblée de pyramides, implique de plus que les oscillations des bords de marches obtenues ne sont pas quelconques mais sont en réalité conditionnées par la cristallographie de l'alumine α . En effet, le modèle des pyramides montre que pour des bords de marches initiaux alignés sur la direction $[110]$ de l'alumine α , les arêtes des pyramides correspondent aux directions $[210]$ et $[\bar{1}\bar{2}0]$ (Cf. Figure 30 du chapitre 3). Ces résultats indiquent que le méandrage conduit à l'apparition de deux nouvelles directions cristallographiques équivalentes entre elles mais non équivalentes à la direction initiale des bords de marches.

L'apparition du réseau 2D suppose au départ la présence de bords de marches rectilignes, et ceci explique qu'il soit souhaitable que l'angle d'azimut m_2 soit nul. Il est plus difficile de comprendre pourquoi le réseau 2D n'est observé que pour un angle de miscut m_1 égal à 10° . Cet angle de miscut définit un rapport entre la longueur des marches et leur hauteur. Dans le plan de base des pyramides, les directions correspondant aux côtés du triangle isocèle de base sont définies. Il apparaît que la distance entre deux bords de marches consécutifs doit être non quelconque par rapport à la taille de la pyramide pour que le réseau

2D puisse se former correctement. Ceci pourrait expliquer le rôle particulier de cette valeur de 10° pour ce qui est de l'angle de miscut m_1 . De plus, concernant la direction des bords de marches, les différents résultats obtenus au cours de ces travaux semblent indiquer que le réseau 2D ne se forme que dans le cas où la surface vicinale a été découpée de sorte à avoir des bords de marches alignés sur une direction de type $\langle 110 \rangle$. Cette observation signifie donc que le processus de méandrage conduisant à l'organisation bidimensionnelle est favorisé dans le cas où les bords de marches sont alignés selon une direction $\langle 110 \rangle$.

Enfin, nous avons montré dans le paragraphe II. 3) qu'une augmentation de la durée de traitement thermique conduit à la croissance de la taille des pyramides par un processus de coalescence, celles-ci conservant leur forme et leur organisation sur le réseau rectangulaire centré. Des observations par AFM ont pu être réalisées sur des surfaces vicinales de saphir traitées à 1250°C sous oxygène pendant des durées de traitement thermique beaucoup plus longues allant jusqu'à 380 h^2 . Les images topographiques des échantillons correspondants sont reportées sur la Figure 25 et la Figure 26 pour des surfaces vicinales de saphir dont les bords des marches initiales sont alignés sur des directions de type $\langle 110 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ respectivement.

Tout d'abord, ces images montrent à nouveau que deux morphologies de surface distinctes l'une de l'autre peuvent être obtenues selon la direction initiale des bords de marches. De plus, dans le cas de la surface découpée pour que les bords de marches soient alignés le long d'une direction $\langle 110 \rangle$, ces images montrent que la morphologie bidimensionnelle, obtenue notamment pour une durée de traitement thermique de 48 h (Cf. Figure 25b), semble progressivement évoluer au fur et à mesure que la durée de palier augmente. Ces observations pourraient être expliquées par le fait que l'énergie de surface des plans (001) est plus faible que celles des plans $(1\bar{2}15)$ ou $(2\bar{1}15)$ et que donc les faces (001) des pyramides sont plus stables. Elles vont donc consommer les faces $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$ et la surface des faces (001) va devenir de plus en plus importante. Ainsi, nous pouvons supposer que, pour **des durées très très longues, les faces $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$**

² Cette campagne d'expériences a été réalisée sur deux échantillons, l'un avec des bords de marches de type $\langle 110 \rangle$ et l'autre de type $\langle 210 \rangle$. Ces deux échantillons ont été traités simultanément dans le four Ceradel puis observés par AFM. Les durées de traitement thermique indiquées correspondent donc à des durées de palier « cumulées » sur l'ensemble des durées des traitements thermiques successifs subis par les échantillons considérés.

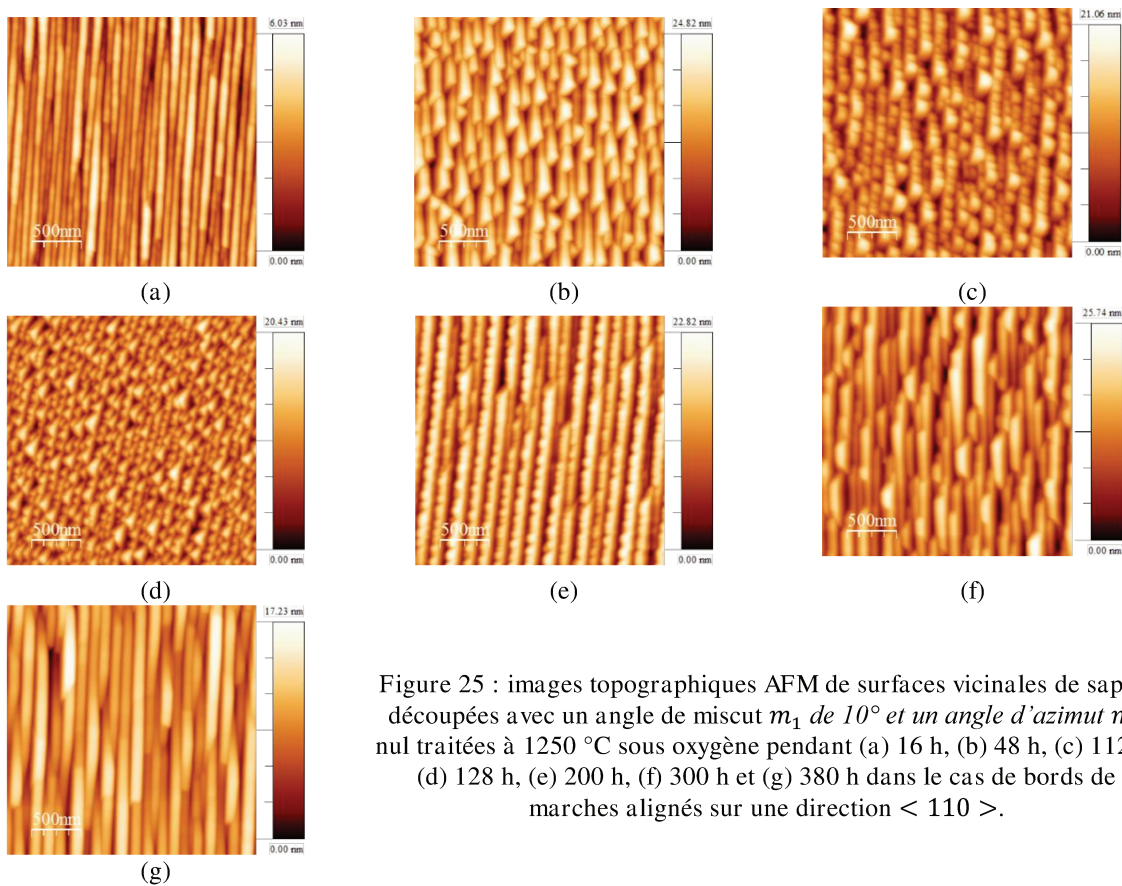


Figure 25 : images topographiques AFM de surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul traitées à 1250°C sous oxygène pendant (a) 16 h, (b) 48 h, (c) 112 h, (d) 128 h, (e) 200 h, (f) 300 h et (g) 380 h dans le cas de bords de marches alignés sur une direction $\langle 110 \rangle$.

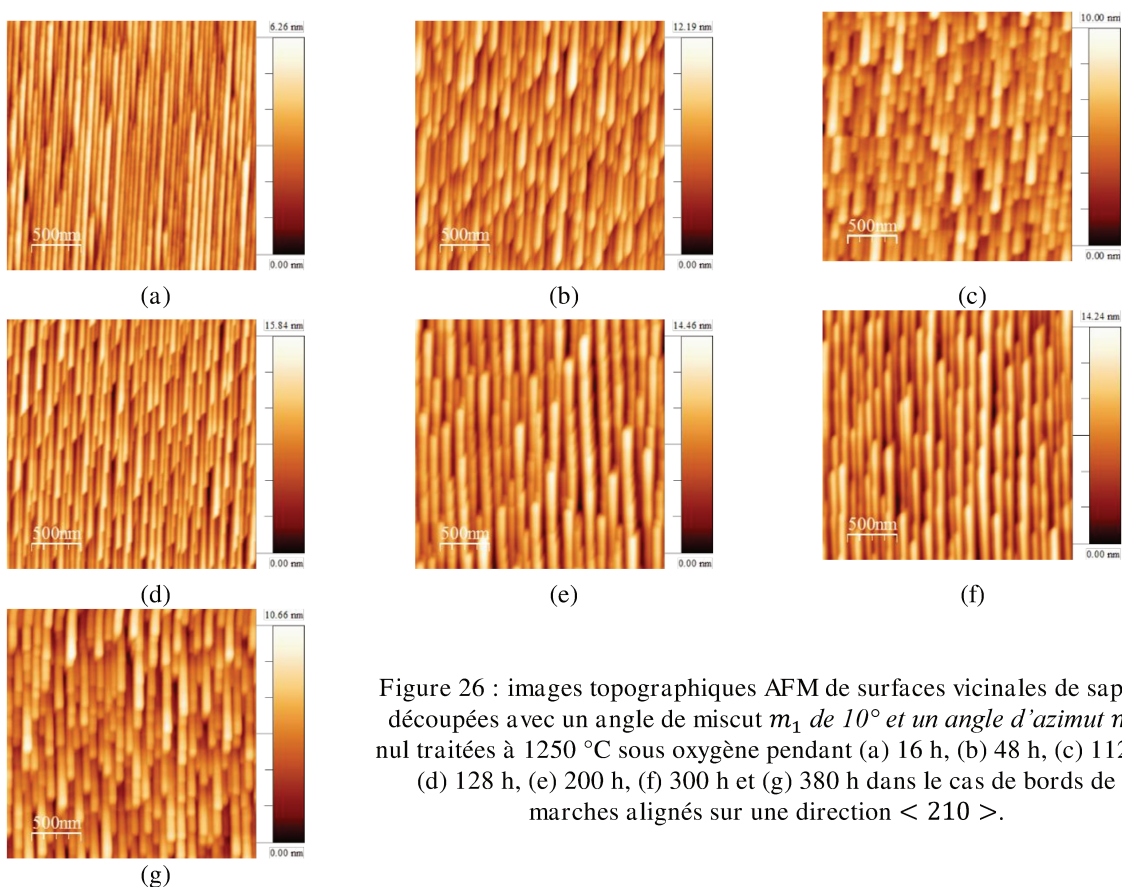


Figure 26 : images topographiques AFM de surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul traitées à 1250°C sous oxygène pendant (a) 16 h, (b) 48 h, (c) 112 h, (d) 128 h, (e) 200 h, (f) 300 h et (g) 380 h dans le cas de bords de marches alignés sur une direction $\langle 210 \rangle$.

finissent par complètement disparaître et que la surface soit à nouveau constituée de marches en forme de prisme, c'est-à-dire que l'organisation serait à nouveau monodimensionnelle mais avec des périodes beaucoup plus importantes que celles obtenues avant la formation du réseau 2D.

III. 4) Observation de la transition 1D/2D par une étude de GISAXS in situ

Des essais ont été réalisés afin de pouvoir observer, par GISAXS in situ, l'apparition du réseau bidimensionnel. Pour cela, une surface vicinale de saphir découpée avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul et de sorte à avoir des bords de marches de type $< 110 >$ a été traitée, avec le four prototype décrit dans le paragraphe II. 1), à une température de 1325°C pendant une durée de 39 h sous oxygène. Des séries de clichés $(q_y; q_z)$ expérimentaux GISAXS ont été enregistrés sur une plage angulaire allant de -190° à 10° avec un pas de $0,5^\circ$. Une première mesure a été faite sur la surface vicinale brute, c'est-à-dire avant la montée en température, puis l'ensemble des mesures a été réalisé tous les quarts d'heure environ pendant toute la durée du palier à 1325°C . Des cartes $(q_x; q_y)$ ont ainsi pu être tracées à partir de ces données expérimentales et certaines sont présentées sur la Figure 27 pour différentes durées de palier.

Tout d'abord, la carte $(q_x; q_y)$ obtenue pour la surface vicinale brute avant le début du traitement thermique (Cf. Figure 27a) montre que la distribution d'intensité est uniforme quelle que soit la direction considérée ce qui confirme bien, qu'après la découpe du monocristal, les marches de la surface ne présentent pas d'organisation périodique particulière. Comme pour l'échantillon précédent étudié par GISAXS in situ (dont les résultats ont été présentés dans le paragraphe II. 2)), l'apparition de la mise en ordre dans une direction n'a pas pu être observée à cause de la durée nécessaire à l'ajustement des différents réglages du goniomètre réalisés pendant la montée en température et de ce fait, la première carte $(q_x; q_y)$ enregistrée en début de palier présente déjà un signal correspondant à une organisation périodique dans une direction (Cf. Figure 27b). En effet, la Figure 27b montre que le signal de diffusion obtenu est observable sur la direction $[1\bar{1}0]^*$, c'est-à-dire dans la situation où le faisceau de rayons X est aligné sur la direction $[110]^*$. La carte $(q_x; q_y)$

enregistrée permet donc de confirmer que les bords de marches de la surface vicinale correspondent à la direction $[110]$ de l'alumine α .

Ensuite, les cartes $(q_x; q_y)$ enregistrées pour des durées du palier plus longues montrent clairement que cette première direction est conservée pendant toute la durée du traitement thermique (Cf. Figure 27c à i). Les cartes $(q_x; q_y)$ montrent que, à partir du moment où les tiges correspondant aux marches périodiques sont visibles (Cf. Figure 27b), le signal de diffusion diffuse évolue constamment en fonction de la durée du palier et des renforcements de l'intensité sont observables dans certaines directions différentes de $[1\bar{1}0]^*$. Ces variations

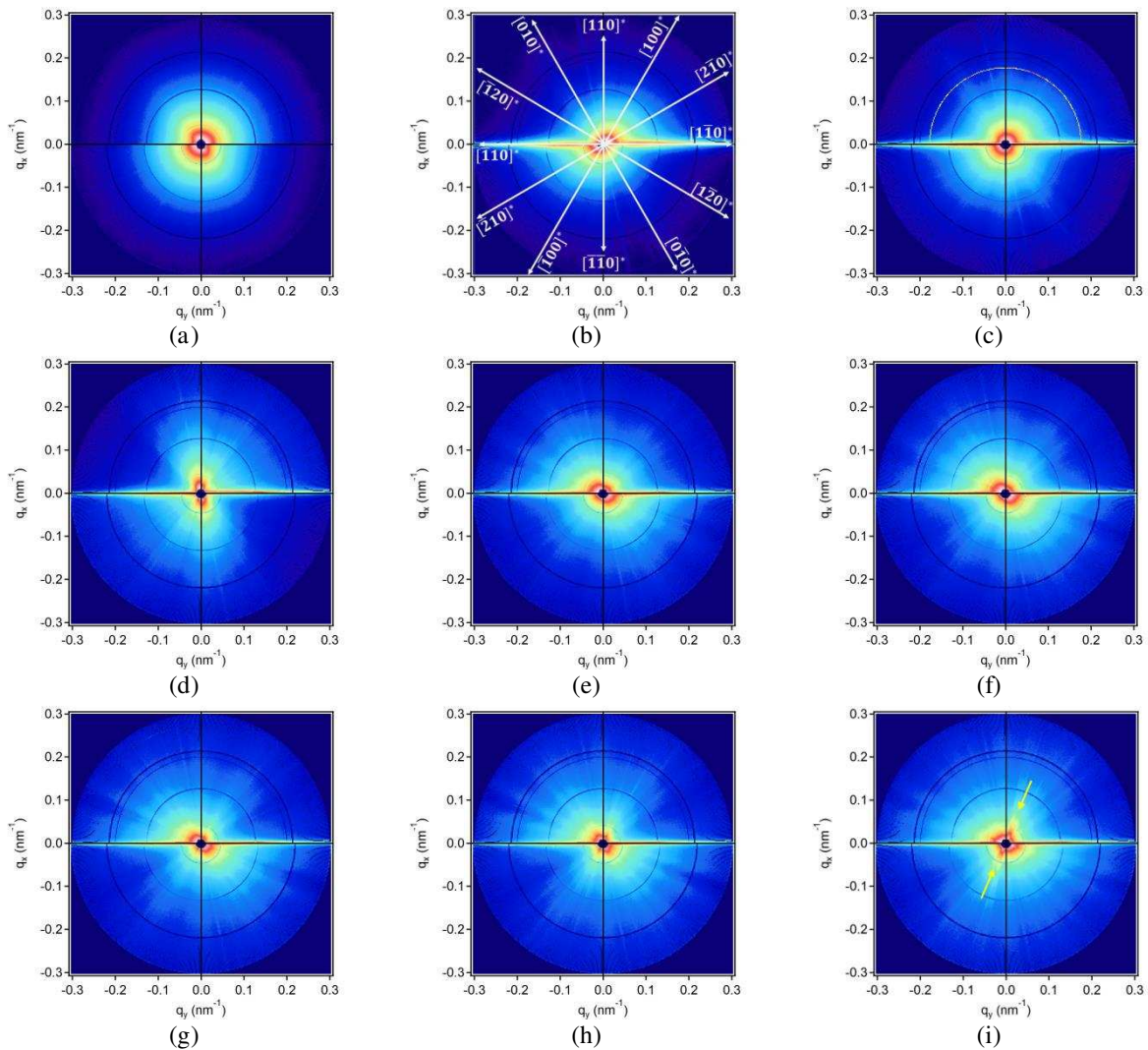


Figure 27 : cartes $(q_x; q_y)$ expérimentales obtenues pendant un traitement thermique à 1325 °C sous oxygène pour différentes durées de palier t , à savoir (a) surface vicinale brute, (b) $t = 1h45$, (c) $t = 5h06$, (d) $t = 15h12$, (e) $t = 20h$, (f) $t = 25h$, (g) $t = 30h48$, (h) $t = 35h12$ et (i) $t = 38h30$.

du signal indiquent bien que le système évolue pendant le traitement thermique. Enfin, la carte obtenue pour une durée de palier de 38h30, présentée sur la Figure 27i, illustre l'apparition de la seconde direction dans une direction proche de la direction $[100]^*$ de l'alumine α , ce qui correspond à une mise en ordre le long de la direction $[010]$ sur la surface. De plus, l'apparition d'une mise en ordre dans cette direction est en accord avec les résultats des expériences réalisées ex situ présentées dans le paragraphe III. 1). En effet, dans le cas de surfaces vicinales découpées avec des bords de marches alignés sur une direction de type $\langle 110 \rangle$, l'une des directions obtenue dans le cas d'une organisation bidimensionnelle est bien la direction $[010]$.

IV. Conclusion

Les principaux objectifs de ce chapitre étaient d'étudier l'évolution isotherme des réseaux mono- et bidimensionnel (Cf. chapitre 3) sur des surfaces vicinales de saphir et d'essayer d'identifier les différents processus permettant le passage de la morphologie 1D à l'organisation 2D et ce, en s'appuyant sur une analyse de résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation complémentaires, à savoir la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante, la diffraction de surface et la microscopie à force atomique.

Pour ce qui est de l'organisation monodimensionnelle, il a ainsi pu être mis en évidence qu'une augmentation de la durée de traitement thermique conduisait à la fois à une augmentation de la période des marches suivant une loi de type puissance et à une diminution de la longueur des marches. Concernant les surfaces organisées dans deux directions, il a été montré que la forme des pyramides était conservée lorsque la durée de palier augmente et que la taille de ces objets devenait plus importante, la croissance se produisant selon un processus de coalescence des pyramides.

Dans un second temps, nous nous sommes également intéressés à la transition existant entre ces deux morphologies de surface permettant le passage de l'une à l'autre. Il a ainsi pu être montré que, selon la direction initiale des bords de marches (alignés sur une direction $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 210 \rangle$), des états de surface différents peuvent être obtenus pour des conditions de traitement thermique identiques. En effet, les résultats des études réalisées sur des substrats présentant des orientations variables (c'est-à-dire avec des angles de découpe

différents) ont montré que l'organisation de la surface décrite comme étant une assemblée de pyramides à base isocèle disposées sur un réseau rectangulaire centré ne semble pouvoir être obtenue que pour des surfaces vicinales de saphir découpées avec un angle de miscut m_1 de 10° et un angle d'azimut m_2 nul et de sorte à ce que les bords de marches soient alignés sur une direction de type $\langle 110 \rangle$. Dans ce cas, le processus de mise en ordre conduisant à cette organisation 2D semble impliquer une étape de méandrage des bords de marches, initialement rectilignes. Des traitements thermiques réalisés avec des durées de palier extrêmement longues ont également permis de montrer que les pyramides, formant l'organisation 2D et constituées de faces (001), $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$, vont évoluer. En effet, les faces (001), énergétiquement plus stables, vont progressivement consommer les faces $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$. Cela va entraîner une augmentation de leur surface par rapport aux deux autres faces $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$ qui vont finir par complètement disparaître. L'organisation de la surface redeviendrait ainsi monodimensionnelle et pourrait à nouveau être décrite par une assemblée de prismes à section triangulaire mais dont les tailles seraient beaucoup plus élevées que celles des premiers prismes observés.

Enfin, le début de la transition 1D/2D a pu être observé grâce à une expérience de GISAXS in situ. Cette expérience nous a notamment permis de clairement mettre en évidence que la direction initiale des bords de marches est conservée pendant les différentes étapes de la mise en ordre et d'observer l'apparition d'une organisation selon une seconde direction, non quelconque par rapport à la première.

Références bibliographiques

- [1] W. E. Lee et K. P. D. Lagerlof, « Structural and electron diffraction data for sapphire (α - Al_2O_3) », J. Electron Microsc. Tech., vol. 2, n° 3, p. 247-258, 1985.
- [2] D. Babonneau, « FitGISAXS: Software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro », J. Appl. Crystallogr., vol. 43, n° 4, p. 929-936, 2010.
- [3] A. Fakih, « Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α : réalisation de substrats gabarits pour l'élaboration de nanostructures auto-organisées », Thèse de l'Université de Limoges, 2012.
- [4] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, E. R. Taylor, et T. Y. R. Lee, « Thermophysical Properties of Matter - the TPRC Data Series. Volume 13. Thermal Expansion - Nonmetallic Solids », 1977.
- [5] E. Thune, A. Fakih, C. Matringe, D. Babonneau, et R. Guinebretière, Artic. En Préparation.
- [6] E. Thune, A. Boule, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, et R. Guinebretière, « Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures », Appl. Surf. Sci., vol. 256, n° 3, p. 924-928, 2009.
- [7] Y. Kim, M. H. Jo, T. C. Kim, C. W. Yang, J. W. Kim, J. S. Hwang, D. Y. Noh, N. D. Kim, et J. W. Chung, « Coarsening kinetics of a spinodally decomposed vicinal Si(111) surface », Phys. Rev. Lett., vol. 102, n° 15, 2009.
- [8] W. W. Mullins, « Theory of linear facet growth during thermal etching », Philos. Mag., vol. 6, n° 71, p. 1313-1341, 1961.
- [9] H. Minoda, I. Morishima, M. Degawa, Y. Tanishiro, et K. Yagi, « Time evolution of DC heating-induced in-phase step wandering on Si(111) vicinal surfaces », Surf. Sci., vol. 493, n° 1-3, p. 487-493, 2001.
- [10] H. Minoda, « Direct current heating effects on Si(111) vicinal surfaces », J. Phys. Condens. Matter, vol. 15, n° 47, p. S3255-S3280, 2003.
- [11] M. Degawa, K. Thürmer, I. Morishima, H. Minoda, K. Yagi, et E. D. Williams, « Initial stage of in-phase step wandering on Si(111) vicinal surfaces », Surf. Sci., vol. 487, n° 1-3, p. 171-179, 2001.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La morphologie des surfaces vicinales dépend des angles de découpe choisis, angles de miscut et d'azimut, pour créer la surface initiale brute. Dans le cas de surfaces vicinales de saphir, deux types de morphologies de surface ont pu être mis en évidence. En effet, la surface peut présenter une organisation périodique dans une direction ou une organisation périodique dans deux directions. Les objectifs de ces travaux étaient d'étudier les différents types de morphologie de surfaces vicinales de saphir obtenus suite à des traitements thermiques réalisés à hautes températures et de comprendre les processus qui conduisent à leur formation. Pour cela différentes techniques de caractérisation complémentaires ont pu être mises en œuvre. La combinaison des résultats de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) et de diffraction de surface (GIXD) a ainsi permis d'une part de décrire parfaitement la morphologie bidimensionnelle de surfaces vicinales de saphir et d'autre part de proposer un processus concernant le passage de l'organisation monodimensionnelle (1D) vers l'organisation bidimensionnelle (2D).

L'acquisition des données expérimentales de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante a été faite par rotation de la surface de l'échantillon autour de la normale à la surface moyenne et ce, dans le but de pouvoir reconstruire la distribution tridimensionnelle de l'intensité diffusée présente au voisinage de l'origine de l'espace réciproque. Une méthode d'orientation des surfaces a été mise en place et permet également de pouvoir relier les directions cristallographiques de l'alumine α aux résultats ainsi obtenus par GISAXS. Cette procédure a été développée sur la ligne BM02 de l'ESRF où le couplage entre la diffraction des rayons X « classique » et la diffusion centrale a permis d'obtenir une orientation des surfaces avec une précision de $0,05^\circ$ sur l'origine de la rotation. L'interprétation de ces résultats a été réalisée à l'aide de la simulation des données expérimentales en utilisant le logiciel FitGISAXS développé par D. Babonneau. Les surfaces vicinales sont alors décrites par rapport au plan d'une surface de référence comme étant une assemblée d'objets disposés

sur un substrat considéré comme infini. Nous avons pu déterminer la forme, la taille et l'organisation de ces objets sur la surface dans le but de parfaitement décrire la morphologie de la surface vicinale considérée.

Dans le cas de l'organisation 1D, il a alors pu être montré que la morphologie de la surface pouvait être modélisée par une assemblée de prismes, dont le profil est un triangle isocèle, organisés de façon périodique dans une direction et recouvrant totalement la surface. La comparaison de clichés expérimentaux et simulés, pour différentes positions des bords de marches par rapport à la direction du faisceau de rayons X incident, permet de valider différentes hypothèses notamment sur la forme du profil de la surface, sur la longueur des marches et sur le recouvrement de la surface. Concernant les surfaces organisées de façon bidimensionnelle, l'observation de l'intensité diffusée autour de différents nœuds du réseau réciproque par GIXD a montré la présence de trois tiges de diffusion coupant chacun de ces nœuds. Ces tiges de troncature ont permis de déterminer complètement la forme de l'objet qui peuvent alors être décrits comme des pyramides dont les faces sont des plans (001), $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$ de l'alumine α et dont la base est un triangle isocèle. Le réseau, quant à lui, a pu être déterminé à partir de l'étude du signal GISAXS qui conduit également à exprimer les périodes du réseau en fonction des dimensions des objets et permet donc de connaître la taille des pyramides. La morphologie 2D de cette surface peut être décrite, à partir de l'analyse des données GIXD et GISAXS, comme étant une assemblée de pyramides réparties sur un réseau rectangulaire centré. Cette surface peut également être vue comme étant constituée d'une succession de portions en forme de losange de plans (001) situées à différentes hauteurs et séparées les unes des autres par des portions de plans $\{2\bar{1}15\}$.

Nous pensons qu'un phénomène de méandrage est à l'origine de la transition entre les réseaux mono- et bidimensionnel. En effet, il a été montré que, pendant un traitement thermique isotherme, la période des marches augmente en suivant une loi de type puissance dont l'exposant semble être compatible avec l'existence d'un processus de méandrage de bords de marches. Il a également été observé que la longueur des marches avait tendance à diminuer ce qui pourrait être une conséquence de ce processus. Une augmentation de la durée de traitement thermique conduit à une organisation non quelconque des oscillations des bords de marches qui finit par provoquer la formation du réseau 2D décrit par une assemblée de pyramides décorant un réseau rectangulaire centré. Cette morphologie continue à évoluer par

coalescence : la forme du réseau et celle des pyramides sont conservées mais leur taille augmente de façon significative. Enfin, au bout d'un certain temps, les faces (001) des pyramides vont progressivement consommer les faces de types $(1\bar{2}15)$ et $(2\bar{1}15)$ des pyramides, reformant ainsi une organisation monodimensionnelle avec des périodes plus grandes.

Les simulations des données expérimentales de diffusion centrale enregistrées dans le cas de l'organisation bidimensionnelle ont été réalisées en utilisant le facteur de forme d'un tétraèdre régulier. Cependant, les résultats obtenus au cours de ces travaux ont conduit à dire que la forme des objets pouvait être décrite par une pyramide dont la base est en réalité un triangle isocèle et non un triangle équilatéral comme dans le cas du tétraèdre régulier. Les simulations pourraient donc être améliorées en calculant le facteur de forme des pyramides à base isocèle afin de pouvoir comparer les clichés expérimentaux et calculés à différentes positions angulaires et ainsi parfaitement valider le modèle.

La plupart des traitements thermiques réalisés au cours de ces travaux ont été faits sous une atmosphère d'oxygène pur. Il pourrait alors être intéressant de pouvoir mesurer la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte du four pendant la durée du traitement thermique afin de déterminer son influence sur le processus de mise en ordre. Ainsi, cela pourrait notamment permettre de reproduire correctement les conditions expérimentales utilisées au laboratoire sur le four prototype présent sur la ligne BM02 de l'ESRF. En effet, en utilisant la même pression partielle d'oxygène, l'observation de la transition entre les deux réseaux par GISAXS in situ pourrait être facilitée ce qui permettrait de l'obtenir pour des durées de palier raisonnables. Et de ce fait, l'évolution du réseau 2D ainsi obtenu pourrait également être étudiée en suivant l'évolution in situ du signal de diffusion.

Au cours de ces travaux, il a été montré que les surfaces vicinales de saphir présentant un angle de miscut de 10° ont un comportement différent des autres surfaces étudiées. De plus, il a été observé que le réseau 2D se formait dans le cas des surfaces découpées avec des bords de marches alignés selon une direction $\langle 110 \rangle$ de l'alumine α mais pas lorsque les bords de marches sont alignés selon une direction $\langle 210 \rangle$. Des calculs théoriques pourraient

alors compléter ces observations et ainsi permettre de mieux comprendre pourquoi cette situation semble être plus favorable à la formation du réseau 2D.

Résumé :

Les systèmes nanostructurés composés de nanoparticules déposées à la surface d'oxyde présentent à la fois un intérêt fondamental et technologique. Les propriétés finales de tels systèmes dépendent principalement de la forme et de la taille des nanoparticules déposées ainsi que de leur organisation sur la surface. Dans ce contexte général, l'utilisation de surfaces vicinales apparaît comme un moyen intéressant pour réaliser des substrats gabarits sur lesquels des particules pourront être déposées. Ce travail est consacré à l'étude de la nanostructuration bidimensionnelle (2D) de surfaces vicinales de saphir obtenue dans certaines conditions expérimentales (orientation de la surface vicinale et paramètres du traitement thermique). Les principaux objectifs de cette étude sont de décrire la morphologie de surface de ces échantillons présentant une mise en ordre monodimensionnelle (1D) et 2D mais aussi de proposer un mécanisme concernant le passage de l'organisation 1D à l'organisation 2D.

La morphologie des surfaces vicinales de saphir, traitées à 1250 °C sous atmosphère d'oxygène pur pendant des durées allant jusqu'à 380 h, a été étudiée par des techniques expérimentales complémentaires : la microscopie à force atomique (AFM), la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS) et la diffraction de surface (GIXD). Les différents résultats ainsi obtenus nous ont permis de montrer que la surface présentant une organisation 2D pouvait être décrite par une assemblée de pyramides, dont la base est un triangle isocèle, décorant un réseau rectangulaire centré. Nous avons déterminé de façon très précise la forme de ce tétraèdre irrégulier qui a été décrit selon les caractéristiques cristallographiques du saphir. Il a de plus été montré qu'un phénomène de méandrage des bords de marches est probablement à l'origine de la transition entre les réseaux 1D et 2D qui n'est observée que lorsque les bords de marches initiaux sont rectilignes.

Mots clés : surfaces vicinales du saphir, auto-organisation, nanostructuration 2D, GISAXS, GIXD, AFM

Abstract :

Nanostructured systems based on nanoparticles deposited onto oxide surfaces have both a fundamental and technological interests. Final properties of such systems depend mostly on the shape and size of the nanoparticles and also on their spatial organization on the surface. In this general context, the use of vicinal surfaces appears to be an interesting way of producing templates for ordering nanoparticles. This work is devoted to the study of two-dimension (2D) nanostructuration of sapphire vicinal surfaces obtained under specific experimental conditions (vicinal surface orientation and thermal treatment parameters). The main objectives of this study were to describe the surface morphology of the samples having the 1D and the 2D ordering and also to propose a mechanism regarding the transition from the 1D to the 2D ordering.

Morphology of sapphire vicinal surfaces, annealed at 1250 °C under pure oxygen atmosphere during various durations up to 380 h, was studied by complementary technics: atomic force microscopy (AFM), grazing-incidence small-angle X-rays scattering (GISAXS), and grazing-incidence X-rays diffraction (GIXD). Results allowed us to describe the 2D ordered surface by being an assembly of pyramids with an isosceles triangle base decorating a rectangular centered lattice. The shape of those irregular tetrahedrons has been precisely determined with the crystallographic characteristics of sapphire. It has also been shown that a meandering step-edge phenomenon is probably the starting point of the transition between 1D and 2D lattices obtained when initial step-edges are straight.

Keywords: sapphire vicinal surfaces, self-organisation, 2D nanostructuration, GISAXS, GIXD, AFM